

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

Att

(11)Publication number : 08-247995
(43)Date of publication of application : 27.09.1996

(51)Int. CI. G01N 27/416
G01N 27/42
G01N 27/41
G01N 27/419

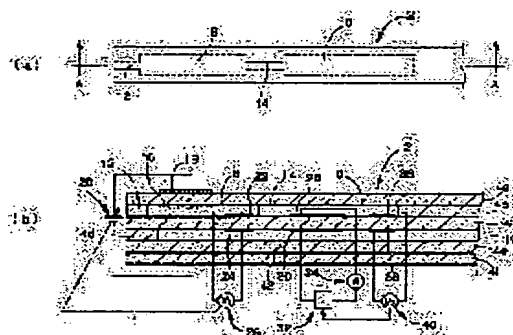
(21)Application number : 07-049504 (71)Applicant : NGK INSULATORS LTD
(22)Date of filing : 09.03.1995 (72)Inventor : KATO NOBUHIDE

(54) METHOD AND APPARATUS FOR MEASURING COMBUSTIBLE GAS COMPONENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To accurately measure combustible gas component concentration without influence of oxygen concentration by supplying oxygen to gas to be measured under controlled oxygen partial pressure, and burning the component.

CONSTITUTION: Gas to be measured containing combustible gas component is passed through a diffusion controlled passage 12 provided in a sensor element 2, and introduced into an inner void space 6 under a predetermined diffusion resistance. In this case, oxygen is pumped by the pumping action of the oxygen generated by applying a predetermined voltage between inner and outer pump electrodes 16 and 18, and the oxygen concentration in the gas to be measured in the space 6 is controlled to a predetermined low concentration value in which the gas component is not burned. The gas to be measured controlled under the oxygen partial pressure is introduced into the space 8 via a diffusion controlled passage 14, the oxygen is supplied by the pumping action of the oxygen by applying a voltage between inner and outer pump electrodes 28 and 30, and the component is burned. At this time, the current flowing to an electrochemical oxygen pump cell formed of the electrodes 28, 30 is measured by a measuring unit 34. Thus, the component concentration can be accurately measured without influence of the oxygen concentration.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.03.2002
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number] 3450084
[Date of registration] 11.07.2003

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-247995

(43) 公開日 平成8年(1996)9月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所	
G 0 1 N	27/416		G 0 1 N	27/46	3 1 1 G
	27/42			27/42	G
	27/41			27/46	3 2 5 N
	27/419				3 2 7 N

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平7-49504

(22) 出願日 平成7年(1995)3月9日

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72) 発明者 加藤 伸秀

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

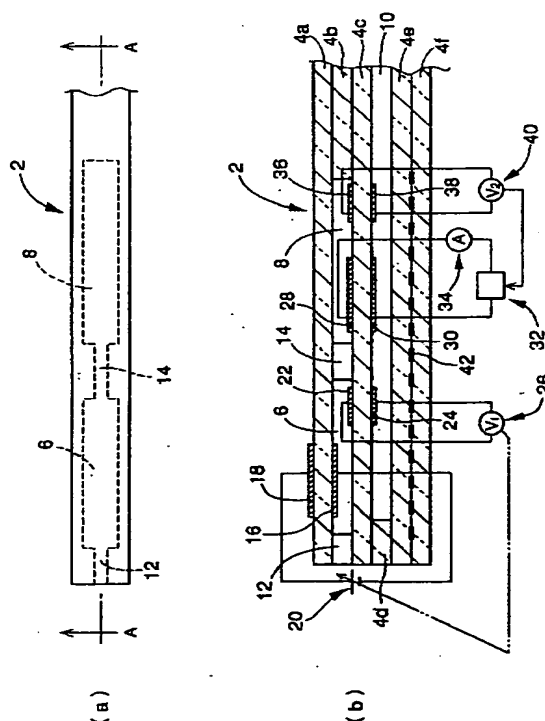
(74) 代理人 弁理士 中島 三千雄 (外2名)

(54) 【発明の名称】 可燃ガス成分の測定方法及び測定装置

(57) 【要約】

【目的】 被測定ガス中の可燃ガス成分濃度を、該被測定ガス中の酸素濃度に影響を受けることなく、正確に測定し得る方法や、被測定ガス中の可燃ガス成分を構成するCOやH₂の影響を受け難い、可燃ガス成分の一つたるHCに対する感度が高い測定方法及びそのための装置を提供すること。

【構成】 可燃ガス成分を含む被測定ガスを第一の処理ゾーンに導き、その酸素分圧を、第一の電気化学的酸素ポンプセルにより、前記可燃ガス成分が実質的に燃焼され得ない所定の低い値に制御する一方、該制御された雰囲気を第二の処理ゾーンに導き、その雰囲気中に存在する可燃ガス成分を、第二の電気化学的酸素ポンプセルによって該第二の処理ゾーン内に汲み込まれる酸素にて燃焼せしめ、その際の該第二の電気化学的酸素ポンプセルに流れるポンプ電流又はその電極間の電圧を検出して、該検出値より被測定ガス中の可燃ガス成分量を求める。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 可燃ガス成分を含む被測定ガスを周囲から区画された第一の処理ゾーンに所定の拡散抵抗の下に導き、該第一の処理ゾーンにおいて、第一の電気化学的酸素ポンプセルによる酸素のポンピング作用によって、かかる被測定ガス中の酸素分圧を、前記可燃ガス成分が実質的に燃焼され得ない所定の低い値に制御する一方、かかる制御された第一の処理ゾーン内の雰囲気気を、該第一の処理ゾーンより所定の拡散抵抗の下に周囲から区画された第二の処理ゾーンに導き、該第二の処理ゾーンにおいて、該第二の処理ゾーン内の雰囲気中に存在する可燃ガス成分を、第二の電気化学的酸素ポンプセルによる酸素のポンピング作用によって該第二の処理ゾーン内に汲み込まれる酸素にて燃焼せしめ、その際の該第二の電気化学的酸素ポンプセルに流れるポンプ電流又は該第二の電気化学的酸素ポンプセルの電極間の電圧を検出して、その検出値より被測定ガス中の可燃ガス成分量を求めることを特徴とする可燃ガス成分の測定方法。

【請求項 2】 前記被測定ガスが可燃ガス成分として一酸化炭素、水素及び炭化水素を含んでおり、且つ該被測定ガスが前記第一の処理ゾーンに導入されるに先立って、該被測定ガス中の一酸化炭素及び水素が燃焼せしめられ、前記検出される第二の電気化学的酸素ポンプセルのポンプ電流値又は電極間の電圧値からは、被測定ガス中の炭化水素濃度が求められる請求項 1 に記載の可燃ガス成分の測定方法。

【請求項 3】 前記第一若しくは第二の処理ゾーン内の雰囲気中より、水素がプロトンポンプにて汲み出されて、前記検出される第二の電気化学的酸素ポンプセルのポンプ電流値又は電極間の電圧値からは、被測定ガス中の炭化水素濃度が求められる請求項 1 に記載の可燃ガス成分の測定方法。

【請求項 4】 前記第一の処理ゾーン内の雰囲気中の酸素分圧を検出し、その検出値に基づいて前記第一の電気化学的酸素ポンプセルの電源電圧を変化せしめて、該第一の電気化学的酸素ポンプセルのポンプ作動を制御することにより、該第一の処理ゾーン内の雰囲気中の酸素分圧が一定値に制御される請求項 1 乃至請求項 3 の何れかに記載の可燃ガス成分の測定方法。

【請求項 5】 前記第一の処理ゾーン内の雰囲気中の酸素分圧が、 10^{-14} atm 以下に制御される請求項 1 乃至請求項 4 の何れかに記載の可燃ガス成分の測定方法。

【請求項 6】 前記第二の電気化学的酸素ポンプセルによって、前記第二の処理ゾーンに、可燃ガス成分の燃焼に必要な酸素量に略等しいか、それよりも多くの酸素が汲み込まれ、該第二の処理ゾーン内の残留酸素分圧が一定となるように、該第二の電気化学的酸素ポンプセルがポンプ作動せしめられる請求項 1 乃至請求項 5 の何れかに記載の可燃ガス成分の測定方法。

【請求項 7】 外部の被測定ガス存在空間に連通され

る、周囲から区画された第一の処理ゾーンと、

該被測定ガス存在空間より可燃ガス成分を含む被測定ガスを所定の拡散抵抗の下に該第一の処理ゾーンに導く第一の拡散律速手段と、

前記第一の処理ゾーンを区画する壁の少なくとも一部を構成する第一の酸素イオン伝導性固体電解質と、これに接して設けられた、該第一の処理ゾーンに位置するように配される一つの電極を含む一対の電極とを含んで構成され、それら一対の電極間への通電により、該第一の処理ゾーンに対する酸素のポンピングを行ない、該第一の処理ゾーン内の雰囲気中の酸素分圧を、前記可燃ガス成分が実質的に燃焼され得ない所定の低い値に制御せしめる第一の電気化学的酸素ポンプセルと、

前記第一の処理ゾーンのみに関連される、周囲から区画された第二の処理ゾーンと、

前記第一の処理ゾーン内の制御された雰囲気気を所定の拡散抵抗の下に該第二の処理ゾーンに導く第二の拡散律速手段と、

前記第二の処理ゾーンを区画する壁の少なくとも一部を構成する第二の酸素イオン伝導性固体電解質と、これに接して設けられた、該第二の処理ゾーンに位置するように配される一つの電極を含む一対の電極とを含んで構成され、それら一対の電極間への通電により、該第二の処理ゾーン内に酸素を汲み込んで、該第二の処理ゾーン内の雰囲気中に存在する可燃ガス成分を燃焼せしめる第二の電気化学的酸素ポンプセルと、

該第二の電気化学的酸素ポンプセルのポンプ作動によって流れるポンプ電流又は該第二の電気化学的酸素ポンプセルの一対の電極間の電圧を検出する検出手段とを、有することを特徴とする可燃ガス成分の測定装置。

【請求項 8】 前記第一及び第二の酸素イオン伝導性固体電解質を含んで一体構造とされたセンサ素子を有し、該センサ素子に、前記第一及び第二の処理ゾーンと前記第一及び第二の拡散律速手段と前記第一及び第二の電気化学的酸素ポンプセルとが一体的に設けられていると共に、前記第一及び第二の処理ゾーンが、前記センサ素子内に形成された、前記外部の被測定ガス存在空間に連通する一つの長手の内部空所にて構成され、該内部空所の被測定ガス存在空間連通側部位が前記第一の処理ゾーンとされる一方、該内部空所の該第一の処理ゾーンよりも奥側の部位が前記第二の処理ゾーンとされている請求項 7 に記載の可燃ガス成分の測定装置。

【請求項 9】 前記第一及び第二の酸素イオン伝導性固体電解質を含んで一体構造とされたセンサ素子を有し、該センサ素子に、前記第一及び第二の処理ゾーンと前記第一及び第二の拡散律速手段と前記第一及び第二の電気化学的酸素ポンプセルとが一体的に設けられていると共に、前記第一及び第二の処理ゾーンが前記センサ素子内に別個に形成された、第一及び第二の内部空所にて構成され、該第一の内部空所が外部の被測定ガス存在空間に

連通せしめられている一方、該第二の内部空所が該第一の内部空所のみに連通せしめられている請求項 7 に記載の可燃ガス成分の測定装置。

【請求項 10】 前記第一の拡散律速手段が前記第一の内部空所の被測定ガス存在空間連通部位に形成されている一方、前記第二の拡散律速手段が前記第二の内部空所の前記第一の内部空所に対する連通部位に形成されている請求項 9 に記載の可燃ガス成分の測定装置。

【請求項 11】 前記長手の内部空所の被測定ガス存在空間連通部位または前記第一の内部空所の被測定ガス存在空間連通部位に、被測定ガス中の可燃ガス成分を構成する一酸化炭素及び水素は酸化し得るが、炭化水素は酸化し得ない選択酸化触媒が配され、該第一の処理ゾーンに導かれる被測定ガスが該選択酸化触媒に接触せしめられるようになっている請求項 8 乃至請求項 10 の何れかに記載の可燃ガス成分の測定装置。

【請求項 12】 前記第一の処理ゾーン内の雰囲気中の酸素分圧を検出する第一の酸素分圧検出手段を更に有し、該第一の酸素分圧検出手段にて検出された酸素分圧値に基づいて、前記第一の電気化学的酸素ポンプセルの一对の電極間への通電量を制御することにより、前記第一の処理ゾーン内の雰囲気中の酸素分圧を制御するようにした請求項 7 乃至請求項 11 の何れかに記載の可燃ガス成分の測定装置。

【請求項 13】 前記第二の電気化学的酸素ポンプセルの一对の電極に接続せしめられる電源が、該一对の電極間に、前記第二の処理ゾーン内の雰囲気中の酸素分圧を一定とする電圧を印加せしめるものである請求項 7 乃至請求項 12 の何れかに記載の可燃ガス成分の測定装置。

【請求項 14】 前記第二の処理ゾーン内の雰囲気中の酸素分圧を検出する第二の酸素分圧検出手段を更に有し、該第二の酸素分圧検出手段にて検出される酸素分圧が一定となるように、前記第二の電気化学的酸素ポンプセルの一对の電極間に印加せしめられる電圧が定められる請求項 7 乃至請求項 13 の何れかに記載の可燃ガス成分の測定装置。

【請求項 15】 前記第一または第二の処理ゾーンを区画する壁部の一部を構成するように設けたプロトンイオン伝導性固体電解質と、これに接して設けられた、該第一または第二の処理ゾーンに位置するように配される一つの電極を含む一对の電極とを含んで構成されるプロトンポンプを設け、該プロトンポンプの一对の電極間への通電によって、該第一または第二の処理ゾーン内の雰囲気中より、水素が汲み出される請求項 7 乃至請求項 14 の何れかに記載の可燃ガス成分の測定装置。

【請求項 16】 前記第二の処理ゾーンに向かう被測定ガスの拡散方向に対して、前記プロトンポンプと略同一位置若しくは該プロトンポンプよりも上流側に位置するように、或いは前記プロトンポンプの前記第一または第二の処理ゾーンに位置するように配される電極上に、そ

れを覆うようにして、水性ガス転化触媒が配置され、該水性ガス転化触媒にて雰囲気中の一酸化炭素が水素に転化せしめられる請求項 15 に記載の可燃ガス成分の測定装置。

【請求項 17】 前記第二の処理ゾーンが、前記第二の拡散律速手段を含んで構成されている請求項 7 乃至請求項 16 の何れかに記載の可燃ガス成分の測定装置。

【請求項 18】 前記第二の拡散律速手段が、前記第二の電気化学的酸素ポンプセルの前記第二の処理ゾーンに位置するように配された電極上に、それを覆うようにして形成された多孔質層にて構成されている請求項 17 に記載の可燃ガス成分の測定装置。

【請求項 19】 前記第一の電気化学的酸素ポンプセル及び前記第二の電気化学的酸素ポンプセルをそれぞれ所定の温度に加熱せしめ得る加熱手段が、更に設けられている請求項 7 乃至請求項 18 の何れかに記載の可燃ガス成分の測定装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】本発明は、可燃ガス成分の測定方法及び測定装置に係り、特に、重油、軽油、ガソリン、天然ガス等を用いた内燃機関、外燃機関、燃焼炉等から排出される燃焼ガス中の可燃ガス成分の濃度を測定する方法及びそのための装置に関するものであって、なかでも燃焼ガス中に含まれる水素 (H_2)、一酸化炭素 (CO)、炭化水素 (HC) のうち、 HC のみの濃度を精度よく測定することの出来る方法並びにそのための装置に関するものである。

【0002】

【背景技術】従来より、上述の如き燃焼ガス等の被測定ガス中の可燃ガス成分を測定する方法としては、白金 (Pt) の酸化触媒特性を利用し、被測定ガス中の可燃ガス成分を白金抵抗線に接触せしめて酸化、燃焼させ、そして、その燃焼熱による白金抵抗線の温度上昇に基づくところの抵抗値変化を電気信号として取り出し、被測定ガス中の可燃ガス成分濃度を測定するようにした接触燃焼式ガスセンサが知られている。

【0003】しかしながら、この接触燃焼式ガスセンサにあつては、白金抵抗線による可燃ガス成分の接触燃焼のために、被測定ガス中には、酸素の存在が必須であり、このため、酸素濃度の低い被測定ガス、例えば空気／燃料比が理論空燃比よりも燃料過剰のリッチ雰囲気にて燃焼して得られる燃焼ガス等の場合にあっては、酸素不足により測定することが出来ない問題があり、また可燃ガス成分として H_2 、 CO 、 HC が同時に存在する被測定ガスの場合にあっては、それら全ての可燃ガス成分の全体の濃度が測定されるに過ぎず、 H_2 や CO の存在によって、 HC のみの測定が出来ない問題もある。

【0004】また、酸化スズ、酸化亜鉛等の金属酸化物の焼結体が N 型半導体特性を示すところから、そのよう

な金属酸化物半導体に対する被測定ガス中の可燃ガス成分の吸着に基づく電気抵抗の変化を検出して、この電気抵抗変化により、可燃ガス成分の濃度を測定する金属酸化物半導体型ガスセンサも、各種検討されているが、このタイプのガスセンサにあっても、その測定値が、酸素や湿度により影響を受けたり、HC以外の可燃ガス成分の影響を受け、HCのみを選択的に検出し得るものではなかったのである。

【0005】さらに、米国特許第4158166号明細書には、酸素イオン伝導性固体電解質と一対の電極とを含んで構成される電気化学的酸素ポンプセルを用いて、被測定ガス中の可燃ガス成分を燃焼せしめ、その際の該ポンプセルに流れる電流を検出して、可燃ガス成分濃度を測定するセンサが明らかにされている。しかしながら、この可燃ガス成分測定センサは、酸素の存在に大きく影響されるものであって、そこで対象とされる可燃性ガス雰囲気、可燃物又は燃料成分が酸素よりも多い雰囲気を意味するものであるとされているように、酸素が可燃ガス成分と同程度の量において被測定ガス中に存在すると、可燃ガス成分は、ポンプセルのポンピングによる酸素供給がなくても、被測定ガス中の酸素と酸化反応を惹起し、このため、ポンプ電流値が大きく変化し、可燃ガス成分の正確な測定が困難となる問題を内在している。

【0006】

【解決課題】ここにおいて、本発明は、かかる従来の可燃ガス成分の測定方式における欠点を悉く解消すべく為されたものであって、その解決すべき課題とするところは、被測定ガス中の可燃ガス成分濃度を、かかる被測定ガス中の酸素濃度に影響を受けることなく、正確に測定し得る方法並びにそのための装置を提供することにある。また、本発明の他の課題とするところは、被測定ガス中の可燃ガス成分を構成するCOやH₂の影響を受け難い、可燃ガス成分の一つたるHCに対する感度が高い測定方法及びそのための装置を提供することにある。

【0007】

【解決手段】そして、本発明にあっては、上述の如き課題を解決するために、可燃ガス成分を含む被測定ガスを周囲から区画された第一の処理ゾーンに所定の拡散抵抗の下に導き、該第一の処理ゾーンにおいて、第一の電気化学的酸素ポンプセルによる酸素のポンピング作用によって、かかる被測定ガス中の酸素分圧を、前記可燃ガス成分が実質的に燃焼され得ない所定の低い値に制御する一方、かかる制御された第一の処理ゾーン内の雰囲気を、該第一の処理ゾーンより所定の拡散抵抗の下に周囲から区画された第二の処理ゾーンに導き、該第二の処理ゾーンにおいて、該第二の処理ゾーン内の雰囲気中に存在する可燃ガス成分を、第二の電気化学的酸素ポンプセルによる酸素のポンピング作用によって該第二の処理ゾーン内に汲み込まれる酸素にて燃焼せしめ、その際の該

第二の電気化学的酸素ポンプセルに流れるポンプ電流又は該第二の電気化学的酸素ポンプセルの電極間の電圧を検出して、その検出値より被測定ガス中の可燃ガス成分量を求めることを特徴とする可燃ガス成分の測定方法を、その要旨とするものである。

【0008】なお、このような本発明に従う可燃ガス成分の測定方法の好ましい第一の態様によれば、前記被測定ガスが可燃ガス成分として、CO、H₂及びHCを含んでおり、且つ該被測定ガスが前記第一の処理ゾーンに導入されるに先立って、該被測定ガス中のCO及びH₂が燃焼せしめられ、前記検出される第二の電気化学的ポンプセルのポンプ電流値又は電極間の電圧値からは、被測定ガス中のHC濃度が求められることとなる。

【0009】また、かかる本発明方法の好ましい第二の態様によれば、前記第一若しくは第二の処理ゾーン内の雰囲気中より、水性ガス反応にてCOから転化されるH₂を含んで、水素がプロトンポンプにて汲み出され、これによって前記検出される第二の電気化学的酸素ポンプセルのポンプ電流値又は電極間の電圧値からは、被測定ガス中の炭化水素濃度が求められる。

【0010】さらに、本発明方法の第三の態様によれば、前記第一及び第二の電気化学的酸素ポンプセルは、それぞれ、加熱環境下においてポンプ作動せしめられ、これによって、それぞれのポンプの性能を有利に引き出すことが出来る。

【0011】そして、本発明方法の好ましい第四の態様によれば、前記第一の処理ゾーン内の雰囲気中の酸素分圧を検出し、その検出値に基づいて前記第一の電気化学的酸素ポンプセルの電源電圧を変化せしめて、該第一の電気化学的酸素ポンプセルのポンプ作動を制御することにより、該第一の処理ゾーン内の雰囲気中の酸素分圧が一定値に制御されることとなる。

【0012】本発明方法の第五の態様においては、前記第一の処理ゾーン内の雰囲気中の酸素分圧が、10⁻¹⁴ atm以下に制御せしめられて、かかる雰囲気が、そこに存在する可燃ガス成分としてのHC、CO、H₂が酸化されない状況下に、保持されることとなる。

【0013】また、かかる本発明方法の第六の態様によれば、前記第二の電気化学的酸素ポンプセルによって、前記第二の処理ゾーンに可燃ガス成分の燃焼に必要な酸素量と略等しいか、それよりも多くの酸素が汲み込まれ、該第二の処理ゾーン内の残留酸素分圧が一定となるように、該第二の電気化学的酸素ポンプセルがポンプ作動せしめられる。

【0014】さらに、本発明方法の第七の態様によれば、そのような残留酸素分圧は、前記被測定ガス中の可燃ガス成分濃度の1/100以下の酸素濃度にて与えられる酸素分圧となるように制御せしめられ、以て測定精度の向上が図られる。

【0015】ところで、本発明は、また、次のような可

燃ガス成分の測定装置をも、その要旨とするものであって、上述した可燃ガス成分の測定方法は、そのような測定装置を用いて、有利に実施され得るものである。

【0016】すなわち、そのような本発明に従う可燃ガス成分の測定装置は、(a) 外部の被測定ガス存在空間に連通される、周囲から区画された第一の処理ゾーンと、(b) 該被測定ガス存在空間より可燃ガス成分を含む被測定ガスを所定の拡散抵抗の下に該第一の処理ゾーンに導く第一の拡散律速手段と、(c) 前記第一の処理ゾーンを区画する壁の少なくとも一部を構成する第一の酸素イオン伝導性固体電解質と、これに接して設けられた、該第一の処理ゾーンに位置するように配される一つの電極を含む一対の電極とを含んで構成され、それら一対の電極間への通電により、該第一の処理ゾーンに対する酸素のポンピングを行ない、該第一の処理ゾーンの雰囲気中の酸素分圧を、前記可燃ガス成分が実質的に燃焼され得ない所定の低い値に制御せしめる第一の電気化学的酸素ポンプセルと、(d) 前記第一の処理ゾーンのみに通通される、周囲から区画された第二の処理ゾーンと、(e) 前記第一の処理ゾーン内の制御された雰囲気をも所定の拡散抵抗の下に該第二の処理ゾーンに導く第二の拡散律速手段と、(f) 前記第二の処理ゾーンを区画する壁の少なくとも一部を構成する第二の酸素イオン伝導性固体電解質と、これに接して設けられた、該第二の処理ゾーンに位置するように配される一つの電極を含む一対の電極とを含んで構成され、それら一対の電極間への通電により、該第二の処理ゾーン内に酸素を汲み込んで、該第二の処理ゾーン内の雰囲気中に存在する可燃ガス成分を燃焼せしめる第二の電気化学的酸素ポンプセルと、(g) 該第二の電気化学的酸素ポンプセルのポンプ作動によって流れるポンプ電流又は該第二の電気化学的酸素ポンプセルの一対の電極間の電圧を検出する検出手段とを、有することを特徴とする可燃ガス成分の測定装置を、その要旨とするものである。

【0017】なお、かくの如き本発明に従う可燃ガス成分の測定装置における好ましい第一の態様によれば、前記第一及び第二の酸素イオン伝導性固体電解質を含んで一体構造とされたセンサ素子を有し、該センサ素子に、前記第一及び第二の処理ゾーンと前記第一及び第二の拡散律速手段と前記第一及び第二の電気化学的酸素ポンプセルとが一体的に設けられてなる構成が採用される。

【0018】また、かかる本発明装置の第二の態様によれば、前記第一及び第二の処理ゾーンが、前記センサ素子内に形成された前記外部の被測定ガス存在空間に連通する一つの長手の内部空所にて構成され、該内部空所の被測定ガス存在空間連通側部位が前記第一の処理ゾーンとされる一方、該内部空所の該第一の処理ゾーンよりも奥側の部位が前記第二の処理ゾーンとされる構成が採用される。そして、本発明装置の第三の態様においては、そのような長手の内部空所の被測定ガス存在空間連通部

位に、前記第一の拡散律速手段が形成されている。

【0019】さらに、本発明装置の第四の態様においては、前記内部空所の被測定ガス存在空間連通部位に、被測定ガス中の可燃ガス成分を構成するCO及びH₂は酸化し得るが、HCは酸化し得ない選択酸化触媒が配され、該内部空所に導かれる被測定ガスが、該選択酸化触媒に接触せしめられるようになっている。

【0020】また、本発明装置の第五の態様によれば、前記第一及び第二の処理ゾーンは、前記センサ素子内に別個に形成された第一及び第二の内部空所にて構成され、該第一の内部空所が、外部の被測定ガス存在空間に連通せしめられている一方、該第二の内部空所が、該第一の内部空所のみに通通せしめられている構造が採用される。

【0021】そして、かかる本発明装置の第六の態様によれば、前記第一の拡散律速手段は前記第一の内部空所の被測定ガス存在空間連通部位に形成されている一方、前記第二の拡散律速手段が、前記第二の内部空所の前記第一の内部空所に対する連通部位に形成されている。

【0022】なお、本発明装置の第七の態様によれば、前記第一の内部空所の被測定ガス存在空間連通部位に、被測定ガス中の可燃ガス成分を構成するCO及びH₂は酸化し得るが、HCは酸化し得ない選択酸化触媒が配され、該第一の内部空所に導かれる被測定ガスが、該選択酸化触媒に接触せしめられるようになっている。

【0023】また、かくの如き本発明装置の第八の態様によれば、前記第一及び第二の酸素イオン伝導性固体電解質は、同一の若しくは異なる酸素イオン伝導性固体電解質層にて構成されることとなる。

【0024】また、本発明装置の第九の態様によれば、前記第一の処理ゾーン内の雰囲気中の酸素分圧を検出する第一の酸素分圧検出手段を更に有し、該第一の酸素分圧検出手段にて検出された酸素分圧値に基づいて、前記第一の電気化学的酸素ポンプセルの一対の電極間への通電量を制御することにより、前記第一の処理ゾーン内の雰囲気中の酸素分圧が制御せしめられることとなる。

【0025】そして、本発明装置の有利な第十の態様によれば、前記第二の電気化学的酸素ポンプセルの一対の電極に接続せしめられる電源は、該一対の電極間に、前記第二の処理ゾーン内の雰囲気中の酸素分圧を一定とする電圧を印加せしめるものとされる。

【0026】さらに、本発明装置の第十一の態様によれば、前記第二の処理ゾーン内の雰囲気中の酸素分圧を検出する第二の酸素分圧検出手段を更に有し、該第二の酸素分圧検出手段にて検出される酸素分圧が一定となるように、前記第二の電気化学的酸素ポンプセルの一対の電極間に印加せしめられる電圧が定められる構成が採用される。

【0027】そして、本発明装置の好ましい第十二の態様によれば、前記第一の処理ゾーンを区画する壁部の一

部を構成するように設けたプロトンイオン伝導性固体電解質と、これに接して設けられた、該第一の処理ゾーンに位置するように配される一つの電極を含む一対の電極とを含んで構成されるプロトンポンプが設けられ、該プロトンポンプの一対の電極間への通電によって、該第一の処理ゾーン内の雰囲気中より、水素が汲み出されるようにされる。

【0028】また、本発明装置の第十三の態様によれば、前記第二の処理ゾーンを区画する壁部の一部を構成するように設けたプロトンイオン伝導性固体電解質と、これに接して設けられた、該第二の処理ゾーンに位置するように配される一つの電極を含む一対の電極とを含んで構成されるプロトンポンプが設けられ、該プロトンポンプの一対の電極間への通電によって、該第二の処理ゾーン内の雰囲気中より、水素が汲み出される構成が採用される。

【0029】そして、本発明装置の第十四の態様によれば、前記第二の処理ゾーンに向かう被測定ガスの拡散方向に対して、前記プロトンポンプと略同一位置若しくは該プロトンポンプよりも上流側に位置するように、水性ガス転化触媒が配置され、かかる水性ガス転化触媒にて、雰囲気中のCOがH₂に転化せしめられることとなる。

【0030】また、本発明装置の第十五の態様によれば、前記プロトンポンプの第一若しくは第二の処理ゾーンに位置するように配される電極上に、それを覆うようにして、水性ガス転化触媒層が形成され、該水性ガス転化触媒層にて雰囲気中のCOがH₂に転化せしめられる。

【0031】さらに、本発明装置の第十六の態様によれば、前記第二の処理ゾーンは、前記第二の拡散律速手段を含んで構成されており、そして本発明装置の第十七の態様によれば、該第二の拡散律速手段は、前記第二の電気化学的酸素ポンプセルの前記第二の処理ゾーンに位置するように配された電極上に、それを覆うようにして形成された多孔質層にて構成されている。

【0032】そして、かくの如き本発明装置の第十八の態様によれば、前記第二の電気化学的酸素ポンプセルの前記第二の処理ゾーンに位置するように配される電極は、可燃ガス成分に対して、酸化触媒としても機能している。

【0033】さらに、本発明装置の第十九の態様によれば、前記第二の電気化学的酸素ポンプセルの前記第二の処理ゾーンに位置するように配される電極は、可燃ガス成分を酸化し得る金属とセラミックスとからなる多孔質サーメットにて構成されている。

【0034】更にまた、本発明装置の第二十の態様によれば、前記第一の電気化学的酸素ポンプセル及び前記第二の電気化学的酸素ポンプセルをそれぞれ所定の温度に加熱せしめ得る加熱手段が、更に設けられており、これ

によって、それらポンプセルのポンプ作動が更に有効に行なわれるようになっている。

【0035】

【具体的構成・実施例】以下、本発明を更に具体的に明らかにするために、図面に示される具体例を参照しつつ、本発明の構成について、詳細に説明することとする。

【0036】まず、図1の(a)及び(b)は、本発明に従う可燃ガス成分の測定装置の代表的な一例(第一の具体例)を明らかにしており、そのなかで、(a)は、そのような測定装置を構成するセンサ素子の平面図であり、また(b)は、(a)におけるA-A断面での要部拡大説明図である。

【0037】それらの図において、2は、細長な長尺の板状体形状を呈するセンサ素子であって、該センサ素子2は、(b)より明らかな如く、緻密な気密の複数の酸素イオン伝導性の固体電解質層4a、4b、4c、4d、4e、4fを含んで積層せしめられてなる一体構造の板状体とされている。なお、各固体電解質層4a~4fは、何れも、ジルコニア磁器等の公知の酸素イオン伝導性の固体電解質材料を用いて形成されることとなる。そして、この一体構造のセンサ素子2は、従来と同様に、未焼成の固体電解質層の積層物を一体焼成することにより、製造されることとなる。

【0038】そして、かかる一体構造のセンサ素子2内には、それぞれ、矩形形状の平面形態を呈する第一の内部空所6及び第二の内部空所8が、素子先端側に該第一の内部空所6が位置するようにして、周囲から区画された形態にて、別個に形成され、第一の処理ゾーン及び第二の処理ゾーンを構成していると共に、それら第一及び第二の内部空所6、8とは独立した形態において且つ上下に重なり合う形態において、基準ガス存在空所としての基準空気導入通路10が、センサ素子2の長手方向に延びるように設けられ、また該基準空気導入通路10は、センサ素子2の基部側の端部において開口し、大気に連通せしめられるようになっている。なお、ここでは、第一、第二の内部空所6、8は、固体電解質層4bに形成された対応する空所が上下の固体電解質層4a、4cにて覆蓋されることによって、略同一平面上に位置する状態において形成されており、また基準空気導入通路10は、固体電解質層4dに形成された対応する空所が固体電解質層4c、4eにて上下から覆蓋されることによって、形成されている。

【0039】また、第一の内部空所6を外部の被測定ガス存在空間に連通せしめる第一の拡散律速手段たる第一の拡散律速通路12が、固体電解質層4bを切り欠いて、センサ素子2の先端部に開口するように設けられており、この第一の拡散律速通路12を通じて、所定の拡散抵抗の下に、可燃ガス成分を含む被測定ガスが第一の内部空所6内に導かれるようになっている。更に、第一

の内部空所6と第二の内部空所8との間に位置する固体電解質層4b部分にも、溝状の切欠きが設けられて、それら二つの内部空所6、8を連通せしめる第二の拡散律速手段たる第二の拡散律速通路14が設けられており、この第二の拡散律速通路14を通じて、第一の内部空所6内の雰囲気気、所定の拡散抵抗の下に、第二の内部空所8内に導き入れられるようになっている。

【0040】そして、固体電解質層4aの第一の内部空所6内に露呈する部分には、それに接して、矩形形状の多孔質Pt電極からなる内側ポンプ電極16が設けられ、更に該内側ポンプ電極16に対応する固体電解質層4aの外面部位には、それに接するように、同様な矩形形状の多孔質Pt電極からなる外側ポンプ電極18が設けられており、それら電極16、18と固体電解質層4aとによって、第一の電気化学的酸素ポンプセルが構成されている。そして、この第一の電気化学的酸素ポンプセルの二つの電極16、18間に、外部の可変電源20にて、所望の電圧を印加せしめ、外側ポンプ電極18から内側ポンプ電極16の方向に電流を流すことによって、第一の内部空所6内の雰囲気気中の酸素を外部の被測定ガス存在空間に汲み出し得るようになっている。なお、ここでは、多孔質Pt電極は、電極金属としてのPtとセラミックスとしてのZrO₂とからなるサーメット電極にて構成されている。

【0041】さらに、固体電解質層4cの第一の内部空所6内に露呈する部分には、それに接して、矩形形状の多孔質Pt電極からなる測定電極22が設けられ、また該固体電解質層4cの基準空気導入通路10内に露呈する部分には、それに接して、同様な多孔質Pt電極からなる基準電極24が設けられており、それら測定電極22と基準電極24と固体電解質層4cとによって、第一の酸素分圧検出手段としての電気化学的セル、即ち第一の電気化学的センサセルが構成され、よく知られているように、第一の内部空所6内の雰囲気気と基準空気導入通路10内の基準空気（大気）との間の酸素濃度差に基づいて、測定電極22と基準電極24との間に発生する起電力を、電位差計26にて測定することにより、かかる第一の内部空所6内の雰囲気気中の酸素分圧が検出されるようになっている。そして、この電位差計26にて検出された第一の内部空所6内の雰囲気気中の酸素分圧の値に基づいて、可変電源20の電圧が制御され、以て第一の内部空所6内の雰囲気気中の酸素分圧が、一定の値に保持され得るようになっているのである。

【0042】一方、第二の内部空所8内に位置するように、固体電解質層4c上には、それに接して、矩形形状の多孔質Pt電極からなる内側ポンプ電極28が設けられており、また、この内側ポンプ電極28に対応する固体電解質層4cの基準空気導入通路10内に露呈する部分には、同様な矩形形状の多孔質Pt電極からなる外側ポンプ電極30が設けられており、それら内側ポンプ電

極28と外側ポンプ電極30と固体電解質層4cとによって、第二の電気化学的酸素ポンプセルが構成されている。そして、この第二の電気化学的酸素ポンプセルの二つの電極28、30間に、外部の直流電源32にて、所望の電圧を印加せしめ、内側ポンプ電極28側より外側ポンプ電極30側に電流を流すことによって、基準空気導入通路10から、酸素が第二の内部空所8内に汲み込まれて、その雰囲気中に存在する可燃ガス成分を接触酸化して、燃焼せしめ得るようになっており、そしてその際に流れるポンプ電流が、電流計34によって検出されるようになっている。

【0043】また、固体電解質層4cの第二の内部空所8内に露呈する部分には、それに接して、矩形形状の多孔質Pt電極からなる測定電極36が設けられている一方、該固体電解質層4cの基準空気導入通路10内に露呈する部分には、それに接して、同様な多孔質Pt電極からなる基準電極38が設けられており、それら測定電極36と基準電極38と固体電解質層4cとによって、第二の酸素分圧検出手段としての電気化学的セル、即ち第二の電気化学的センサセルが構成され、前記した第一の電気化学的センサセルと同様に、第二の内部空所8内の雰囲気気と基準空気導入通路10内の基準空気との間の酸素濃度差に基づいて、測定電極36と基準電極38との間に発生する起電力を、電位差計40にて測定することにより、かかる第二の内部空所8内の雰囲気気中の酸素分圧が検出されるようになっている。ただし、第二の内部空所8内には、前記した第二の電気化学的酸素ポンプセルのポンプ作動により、第二の内部空所8内の雰囲気中に存在する可燃ガス成分を酸化、燃焼せしめるに必要な酸素量と略等しいか、それよりも多くの酸素が汲み入れられるようになっているからである。そして、かかる電位差計40にて検出される第二の内部空所8内の雰囲気気中の酸素分圧の値に基づいて、直流電源32の電圧が制御され、以て第二の内部空所8内の雰囲気中の（残留）酸素分圧が、一定の値に保持され得るようになっているのである。

【0044】なお、センサ素子2内には、固体電解質層4e、4fにて上下から挟まれた形態において、外部からの給電によって発熱せしめられるヒータ42が埋設されている。また、このヒータ42の上下面には、固体電解質層4e、4fとの電気的絶縁を得るために、アルミナ等のセラミックス層が薄層において形成されている。そして、ここでは、かかるヒータ42は、(b)に示される如く、第一の内部空所6から第二の内部空所8の全体に亘って配設されており、これによって、それら内部空所6、8が同様な温度に加熱せしめられ、以て第一及び第二の電気化学的酸素ポンプセルは勿論、第一及び第二の電気化学的センサセルも、同様な温度に加熱、保持され得るようになっている。

【0045】従って、このような構成のセンサ素子2に

あっては、その先端部側が被測定ガス存在空間内に配置されるのであり、これによって、可燃ガス成分を含む被測定ガスは、センサ素子2に設けられた第一の拡散律速通路12を通して、所定の拡散抵抗の下に、第一の内部空所6内に導き入れられる。なお、被測定ガスが燃焼ガスの場合においては、 N_2 、 O_2 、 CO_2 、 H_2O 等のガス成分の他に、 CO 、 H_2 、 HC 等の可燃ガス成分が含まれることとなるのである。そして、かかる第一の内部空所6内に導かれた被測定ガスは、第一の電気化学的酸素ポンプセルを構成する二つの電極16、18間に所定の電圧が印加せしめられることによって惹起される、酸素のポンピング作用を受け、第一の内部空所6内から酸素を汲み出すことによって、かかる第一の内部空所6内の雰囲気中の酸素濃度を、可燃ガス成分が実質的に酸化、燃焼せしめられ得ない所定の低い濃度値に制御されるのである。

【0046】ところで、第一の内部空所6内の雰囲気中の酸素分圧を所定の低い一定値に保つには、前述せるように、よく知られているネルンストの式に基づいて、第一の電気化学的センサセルにおける測定電極22と基準電極24との間の起電力を電位差計26にて測定し、それが、例えば、930mV(700℃)になるように、第一の電気化学的酸素ポンプセルの二つの電極16、18間に印加する電圧(可変電源20)を制御する手法が採用され、これによって、第一の内部空所6内における雰囲気中の酸素分圧は、約 10^{-20} atmと為され得るが、そのような酸素分圧下では、 HC 、 CO 、 H_2 等の可燃ガス成分は、実質的に酸化、燃焼せしめられることはないのである。要するに、第一の内部空所6における所望酸素濃度と基準空気中の酸素濃度との差に相当する起電力となるように、第一の電気化学的酸素ポンプセルの電圧が制御されればよいのである。なお、第一の拡散律速通路12は、第一の電気化学的酸素ポンプセルに電圧を印加した際、被測定ガス中の酸素が第一の内部空所6内に拡散、流入する量を絞り込み、かかる第一の電気化学的酸素ポンプセルに流れる電流を抑制する働きをしている。

【0047】このように、第一の内部空所6内においては、外部の被測定ガスによる加熱、更にはヒータ42による加熱環境下においても、内側ポンプ電極16や測定電極22の存在によって雰囲気中の可燃ガス成分が酸化、燃焼されない酸素分圧下の状態、一般に、酸素分圧が 10^{-14} atm以下、好ましくは 10^{-16} atm以下の状態が形成されているのである。ただし、第一の内部空所6内において、被測定ガス(雰囲気)中の可燃ガス成分が酸化、燃焼されると、第二の内部空所8内での可燃ガス成分の正確な測定が出来なくなるからであり、この意味において、第一の内部空所6内において、可燃ガス成分の酸化、燃焼に関与する成分(少なくとも内側ポンプ電極16の成分)にて、可燃ガス成分が酸化、燃焼

され得ない状況を形成する必要があるのである。そして、この第一の電気化学的酸素ポンプセルのポンプ作動によって、第一の内部空所6内の雰囲気中からは、 O_2 が取り除かれ、可燃ガス成分として HC 、 CO 、 H_2 が残ることとなる。

【0048】次いで、かかる第一の内部空所6内において、酸素分圧が制御された被測定ガスは、第二の拡散律速通路14を通して、所定の拡散抵抗の下に、第二の内部空所8内に導かれることとなる。そして、第二の内部空所8内に導き入れられた被測定ガスは、第二の電気化学的酸素ポンプセルを構成する内側ポンプ電極28と外側ポンプ電極30との間に、酸素が基準空気導入通路10側から第二の内部空所8内に汲み入れられる方向に、所定の電圧が印加せしめられることによって実現される酸素のポンピング作用にて、酸素の供給を受け、これにより、第二の内部空所8においては、可燃ガス成分に対する酸化触媒としても機能する内側ポンプ電極28の回りにおいて、可燃ガス成分が酸化、燃焼せしめられる状態に制御されるのである。このとき、第二の電気化学的酸素ポンプセルに流れる電流は、かかる可燃ガス成分の燃焼に必要な酸素量に対応しているところから、かかる電流を測定することによって、 HC 、 CO 、 H_2 の合計濃度において、可燃ガス成分の濃度を測定することが出来るのである。なお、第二の内部空所8内の雰囲気中の可燃ガス成分濃度は、第二の拡散律速通路14にて制限される可燃ガス成分の拡散量に対応しており、かくして被測定ガス中の可燃ガス成分濃度の測定が可能となるのである。

【0049】具体的には、第二の電気化学的酸素ポンプセルによって、第二の内部空所8内に、可燃ガス成分の燃焼に必要な酸素量と略等しいか、それよりも多くの酸素が汲み込まれ、そしてかかる第二の内部空所8内の残留酸素分圧が一定となるように、該第二の電気化学的酸素ポンプセルがポンプ作動せしめられるのであり、その際に汲み込まれる酸素量は、ポンプ電流を検出することによって知ることが出来る。ポンプ電極28、30間に印加せしめられる電圧を一定値にすれば、可燃ガス成分が燃焼した後の残留酸素分圧が一定の値になるために必要な酸素イオン電流が流れることとなるからである。例えば、それらポンプ電極28、30間への印加電圧を450mV(700℃)の一定に設定すれば、第二の内部空所8内における可燃ガス成分の酸化、燃焼後の残留酸素分圧が 10^{-10} atmの一定となるようにポンプ電流が流れるのである。そして、図示の例においては、第二の電気化学的センサセルにて検出される起電力に基づいて、残留酸素分圧が一定となるように、第二の電気化学的酸素ポンプセルに給電を行なう直流電源32の電圧が、一定の値に制御されるようになっている。

【0050】なお、このような本発明に従うセンサ素子2において、酸素イオン伝導性固体電解質としては、例

示のジルコニア磁器のみならず、公知の他の材料も適宜に選択、使用され得るものであり、また各セラミックス材料や電極は、必ずしも、同時焼成して、一体化せしめられる必要はなく、それぞれの焼結セラミックス（固体電解質層）上に電極を焼き付けたものをガラス接着等にて結合せしめたものであっても、何等差し支えない。

【0051】また、各電極16、18；22、24；28、30；36、38にあっても、電極金属（導体）とセラミックスとの混合体からなる多孔質のサーメット電極とすることが、セラミックス層（基体）と一体化して、密着性が高いところから、好ましいものであるが、金属のみから構成される電極であっても、何等差し支えない。なお、それら電極のなかでも、第一の電気化学的酸素ポンプセルを構成する内側ポンプ電極16や第一の電気化学的センサセルを構成する測定電極22は、酸化触媒性がないか、又は小さい電極材料にて形成されていることが好ましく、そのためには、Au、Ni等の金属を用いて形成することが望ましいが、固体電解質材料（ジルコニア）の焼成温度が1400℃程度となるところから、同時焼成するには、例えば、Pt、Pd、Rh等の高融点の貴金属との合金として用いるのがよい。なお、これら貴金属の酸化触媒性は高いが、上記したAuやNi等の金属の合金比率を1%以上とすれば、充分に、その酸化触媒性を低下せしめることが可能である。例えば、Ptに対して、1重量%のAuを添加し、更にZrO₂を(Pt/Au) : ZrO₂ = 60 : 40の体積比で添加することにより、酸化触媒性を大きく低下させることが可能である。

【0052】尤も、第二の内部空所8内に配置せしめられる第二の電気化学的酸素ポンプセルを構成する内側ポンプ電極28としては、かかる第二の電気化学的酸素ポンプセルにて汲み込まれる酸素によって、雰囲気中の可燃ガス成分を酸化、燃焼せしめる必要があるところから、酸化触媒性の高いPt、Pd、Rh等の貴金属を用いた多孔質サーメット電極とすることが望ましい。ただし、それによって、可燃ガス成分を酸化せしめる酸化触媒層を、内側ポンプ電極28に兼ねさせることが出来るからであるが、それに換えて、多孔質セラミックス中にPt、Pd、Rh等の周知の貴金属酸化触媒を担持せしめてなる酸化触媒層を、内側ポンプ電極28とは別個に設けることも可能である。

【0053】また、第二の内部空所8内の雰囲気中に存在する可燃ガス成分を酸化、燃焼せしめるために、基準空気導入通路10から酸素を汲み込む第二の電気化学的酸素ポンプセルにおける内側ポンプ電極28と外側ポンプ電極30との間に印加せしめられる電圧としては、前記第二の内部空所8の酸素分圧が、前記第一の内部空所6内の雰囲気中の酸素分圧に出来るだけ近づく（第二の電気化学的酸素ポンプセルのポンプ電流値が、原点において0に近くなる）、換言すれば、雰囲気中の可燃ガス

成分を酸化、燃焼せしめるに必要な最小限の酸素が供給されるようにするのがよいが、一般的には、第二の電気化学的酸素ポンプセルによって、第二の内部空所8内に可燃ガス成分の燃焼に必要な酸素量と略等しいか、それよりも多くの酸素が汲み込まれ、該第二の内部空所8内の残留酸素分圧が一定となるように、かかる第二の電気化学的酸素ポンプセルがポンプ作動せしめられることとなる。なお、その際の残留酸素分圧は、一般に、被測定ガス中の可燃ガス成分濃度の1/100以下の酸素濃度にて与えられる酸素分圧となるように、制御されることが望ましく、そのような残留酸素分圧が高くなると、測定精度が低下することとなる。また、測定精度を更に向上せしめるためには、前記第一の内部空所6内の酸素濃度は、雰囲気中の可燃ガス成分が酸化、燃焼されない最大限の酸素濃度とされるのが望ましい。けだし、そうすることにより、かかる第一の内部空所6内の酸素分圧と、前記第二の内部空所8内の酸素分圧とがより近い値となるからである。

【0054】ところで、上記の具体例では、第二の電気化学的酸素ポンプセルにおける内側ポンプ電極28と外側ポンプ電極30との間に、直流電源32によって一定の電圧が印加せしめられ、そして、それによって流れるポンプ電流が、電流計34にて検出されて、被測定ガス中の可燃ガス成分濃度が求められているが、これに換えて、内側ポンプ電極28と外側ポンプ電極30とを、単に、短絡せしめただけの回路（直流電源32を配置しない回路）を形成して、その回路に流れる短絡電流を測定したり、或いは、そのような短絡回路に所定の抵抗を設けて、かかる抵抗を介しての短絡電流を測定して、その測定値から被測定ガス中の可燃ガス成分濃度を求めたり、或いは、内側ポンプ電極28と外側ポンプ電極30とを、所定の抵抗を介して短絡せしめ、そしてそれら電極間の電圧を測定したり、又は一定電流で短絡せしめて、それら電極間の電圧を測定し、その測定電圧値から、被測定ガス中の可燃ガス成分濃度を求めることも可能である。

【0055】また、図2の（a）及び（b）には、本発明に従う可燃ガス成分の測定装置の有用な第二の具体例が明らかにされており、それら（a）及び（b）は、それぞれ、図1における（a）及び（b）に対応している。

【0056】この図2に示される測定装置におけるセンサ素子2は、先述した図1に示されるセンサ素子とは異なり、（a）から明らかな如く、平面形態において長手の矩形形状を呈する一つの内部空所たる大きな平坦空所44が形成されているところに特徴があり、この平坦空所44は、図からも明らかな如く、第一の拡散律速通路12を通じて、外部の被測定ガス存在空間に連通せしめられるようになっている。そして、この平坦空所44は、その第一の拡散律速通路12側部位が第一の処理ゾ

ーンを与える第一の内部空所6とされている一方、そのような第一の内部空所6から、所定の拡散抵抗の下に、雰囲気が到達する平坦空所44の奥部が、第二の処理ゾーンを与える第二の内部空所8とされ、且つそれぞれの内部空所6、8部位に位置するように、第一の電気化学的酸素ポンプセルの内側ポンプ電極16、第一の電気化学的センサセルの測定電極22や第二の電気化学的酸素ポンプセルの内側ポンプ電極28が設けられている。

【0057】また、かかるセンサ素子2は、その平坦空所44の奥部側部位にて形成される第二の内部空所8に対して設けられる第二の電気化学的酸素ポンプセルにも、大きな特徴を有している。即ち、内側ポンプ電極28、外側ポンプ電極30及び固体電解質層4cにて構成される第二の電気化学的酸素ポンプセルのポンプ作動のために、第一の内部空所6内の雰囲気中の酸素濃度を考慮して、それら両電極28、30間に印加される電圧が一定となるように、直流電源32は定電圧電源とされているのであり、これによって、第二の内部空所8において可燃ガス成分を燃焼せしめた後の残留酸素分圧が一定の値となるように電流が流され、以てその電流値が、電流計34にて検出されるようになっているのである。このように、直流電源32を定電圧電源として、一定の電圧が印加せしめられるようにすれば、前記第一の具体例の如く、第二の酸素分圧検出手段（第二の電気化学的センサセル）を設ける必要がなくなるのである。なお、この第二の具体例のセンサ素子2の他の部分は、前記第一の具体例と同様であるので、詳細な説明は省略することとする。

【0058】そして、この第二の具体例に係るセンサ素子2は、例えば、幅：4.2mm、長さ：6.4mm、厚さ：1.4mmの寸法において製造される。また、その製造に際しては、酸素イオン伝導性固体電解質材料であるジルコニア材料を用いて、そのグリーンシートがテープ成形法により準備され、そしてその準備されたテープには、図2に示される構造を得るべく、第一の拡散律速通路12、平坦空所44、基準空気導入通路10がパンチング加工され、また各電極16、18、22、24、28、30がそれぞれ印刷付与される。なお、それら電極は、何れも、 Pt/ZrO_2 の多孔質サーメット電極であり、 Pt と ZrO_2 の体積比が60：40とされている。また、ヒータ42も、同じく、 Pt/ZrO_2 が90/10の体積比のサーメット状導体とされ、その上下面には、図示していないが、ジルコニア固体電解質との電気的絶縁を得るために、 Al_2O_3 が、約20 μm の厚みで印刷付与されている。また、かかるヒータ42には、定格電圧（12V）が印加されたとき、平坦空所44の温度が例えば600℃になるような、抵抗値（7 Ω ）が選ばれている。その後、このようなパンチング加工や電極、ヒータの印刷付与されたテープ（4a~4f）が加熱、加圧条件下で積層され、1400℃で焼成

せしめられて、一体化されることにより、目的とする酸素センサ素子2が得られるのである。

【0059】このようにして得られたセンサ素子2を用いて、被測定ガス中の可燃ガス成分を測定するに際しては、まず、ヒータ42によりセンサ素子2を600℃に加熱する一方、被測定ガスが、第一の拡散律速通路12を通じて、平坦空所44内に導入される。また、測定電極22と基準電極24との間の電圧が、900mVで一定となるように、可変電源20の電圧がフィードバック制御され、第一の電気化学的酸素ポンプセル（16、18、4a）にて、平坦空所44の第一の内部空所6から外部に酸素を汲み出し、それによって、第一の内部空所6内の雰囲気中の酸素分圧（濃度）は、約 10^{-23} atmに保たれることとなる。このような温度及び酸素分圧条件下では、被測定ガス中に存在する可燃ガス成分たるHC、CO、 H_2 の酸化は、共に進行しない。

【0060】次いで、このように酸素濃度が略0に制御された第一の内部空所6内の雰囲気（可燃ガス成分として、CO、 H_2 、HCを含む）は、平坦空所44の奥部へ拡散し、かかる奥部にて構成される第二の内部空所8内の内側ポンプ電極28に到達するが、その時点では、内側ポンプ電極28と外側ポンプ電極30との間の起電力は、第二の内部空所8内の雰囲気中の酸素分圧が略0に近く、一方、外側ポンプ電極30の位置する基準空気導入通路10内の雰囲気は大气であるところから、1V近い電圧（正確には、略900mV）を発生している。このため、第二の電気化学的酸素ポンプセルにおける内側ポンプ電極28をプラス側とし、かかる内側ポンプ電極28と外側ポンプ電極30との間に、一定の電圧：455mVが直流電源32によって印加せしめられる。

【0061】なお、かかる直流電源32の電圧は、第二の内部空所8内における雰囲気中の所定の残留酸素分圧に相当する電圧： V_s （450mV）と、第二の電気化学的酸素ポンプセルに流れる電流とポンプインピーダンスによる電圧降下分： V_d （5mV）との和、即ち、 $V_s + V_d$ （455mV）に設定されている。尤も、この電圧降下分： V_d は、流れる電流により変化するが、電流値は μA のオーダーで、ポンプのインピーダンスは100 Ω 程度に設定してあるところから、せいぜい、数mVとなり、それを無視することも可能である。

【0062】そして、このような直流電源32による所定電圧（455mV）の印加により、第二の電気化学的酸素ポンプセルのポンプ作動に基づき、基準空気導入通路10内の基準空気側から第二の内部空所8内の雰囲気中に、酸素がポンピング供給され、この供給酸素によって、かかる雰囲気中の可燃ガス成分が酸化、燃焼せしめられるのである。このような反応の後の第二の内部空所8内の残留酸素分圧は、600℃で、印加電圧が450mVの場合には、約 10^{-12} atmとなるのである。つまり、残留酸素分圧が 10^{-12} atmとなるように、直

流電源 32 から電流が流されることとなるのである。そして、この電流が、電流計 34 によって測定される。この可燃ガス成分を燃焼させるに必要な酸素の量、即ち、直流電源 32 によって供給されるポンプ電流は、第二の内部空所 8 内の雰囲気中の可燃ガス成分濃度に比例し、かかるポンプ電流を測定すれば、該雰囲気中の可燃ガス成分濃度を求めることが出来るのである。

【0063】ところで、図 3 には、かくの如き構成のセンサ素子 2 を備えた測定装置を用いて、可燃ガス成分たる C_3H_8 （炭化水素）、 CO 又は H_2 の濃度を $0 \sim 5000$ ppm に変化せしめてなる試料ガス（キャリアガス： N_2 、 H_2O ：7% 一定）を被測定ガスとして、測定したときの結果、即ち第二の電気化学的酸素ポンプセルの内側ポンプ電極 28 と外側ポンプ電極 30 との間に流れるポンプ電流と、各可燃ガス成分濃度との関係が示されている。

【0064】この図 3 より明らかな如く、可燃ガス成分の炭化水素（ H_2C ）たる C_3H_8 の感度（電流値／濃度値）は、他の可燃ガス成分たる CO や H_2 の感度の 10 倍程度にも達しているものであり、このことからして、本発明に従うセンサ素子 2 にあっては、可燃ガス成分の中でも、特に H_2C に対して感度が高く、それ故 H_2C の検出に有利であることが認められるのである。しかも、自動車の排気ガスを含め、一般には、燃焼ガス中の H_2C の成分は、図 3 に示される C_3H_8 よりも更に炭素数の多い H_2C の方が、圧倒的に多く含まれており、従って、実使用においては、 H_2C の感度が更に高まる利点を有するものと考えられるのである。

【0065】また、図 4 には、本発明に従う可燃ガス成分の測定装置の第三の具体例が示されているが、それは、上記した第二の具体例とは、第一の拡散律速通路 12 及びヒータ 42 の構成において異なっている。即ち、この第三の具体例では、第一の拡散律速通路 12 内に、多孔質アルミナに CeO_2 を担持させた選択酸化触媒 46 が充填、配置されており、外部の被測定ガスは、かかる選択酸化触媒 46 を通って、平坦空所 44 内に導き入れられるようになっている。なお、この選択酸化触媒 46 は、可燃ガス成分中の H_2 と CO を選択的に酸化、燃焼せしめる作用を有するものであって、可燃ガス成分の一つたる H_2C を実質的に酸化しないものである。また、ヒータ 42 は、平坦空所 44 に対して、その奥部（第二の内部空所 8）側に偏位させた状態において配設されており、これによって、平坦空所 44 の入口側に位置する選択酸化触媒 46 の加熱温度が低くされ、例えば、選択酸化触媒 46 が $350^\circ C$ とされる一方、内側ポンプ電極 28 の配設部位では $600^\circ C$ に加熱せしめられるようにされ、以て選択酸化触媒 46 においては、 CO 、 H_2 が燃焼し易く、 H_2C が燃焼し難い、有利な条件が形成されるようになっている。なお、 CO や H_2 を選択的に酸化させるために、選択酸化触媒 46 の温度は、

一般に $600^\circ C$ 以下、好ましくは $500^\circ C$ 以下とされているのである。

【0066】この第三の具体例に係るセンサ素子 2 においては、外部の被測定ガス存在空間から導かれる被測定ガスは、選択酸化触媒 46 を通過することによって、その中の H_2C と CO とが選択的に酸化を受けることとなる。一般に、 CO や H_2 は H_2C よりも燃焼し易く、 $300^\circ C \sim 500^\circ C$ 程度の温度領域では、その差が大きい。本具体例では、第一の拡散律速通路 12 の加熱温度が $350^\circ C$ 程度に設定されているところから、その部分に選択酸化触媒 46 を配置することにより、 CO や H_2 が燃焼し易く、 H_2C が燃焼し難い条件となっている。しかも、選択酸化触媒 46 として、多孔質アルミナに CeO_2 を担持せしめてなる触媒材料が用いられているところから、 CO や H_2 が選択的に酸化され易くなっているのである。特に、 CeO_2 は、 CO や H_2 に対する酸化効率が高く、 H_2C の酸化効率が低い特徴を有している。そして、これらの相乗効果により、被測定ガス中の H_2C の酸化を極力低く抑えた状態で、他の可燃ガス成分たる CO や H_2 が被測定ガス中から効率よく取り除かれて、平坦空所 44 内に導かれ、先ず、第一の電気化学的酸素ポンプセルによる酸素ポンピングによって、被測定ガス中の酸素分圧が、可燃ガス成分たる H_2C が実質的に燃焼され得ない、所定の低い値に制御された後、更に平坦空所 44 の奥部に導かれ、そこで、第二の電気化学的酸素ポンプセルのポンプ作動によって汲み込まれる酸素により、雰囲気中の H_2C が酸化、燃焼せしめられることとなるのであり、そして、その際の燃焼に必要な酸素量、換言すれば第二の電気化学的酸素ポンプセルの内側ポンプ電極 28 と外側ポンプ電極 30 との間に流れたポンプ電流を測定することによって、被測定ガス中の H_2C 濃度を選択的に測定することが出来るのである。

【0067】なお、このように、被測定ガス中の可燃ガス成分のうち、 CO 及び H_2 を選択的に酸化せしめる選択酸化触媒 46 としては、上例の如く、多孔質アルミナに CeO_2 を担持せしめてなるものが、 CO や H_2 に対する高い酸化触媒性と H_2C に対する低い酸化触媒性を備える他、水性ガス転化触媒としても働くところから、好ましく採用され得るものであるが、そのような CeO_2 の他に、 Au 触媒、 SnO_2 等の CO や H_2 を選択的に酸化し易い多孔質体を用いることも出来る。また、一般に、多孔質セラミックスは酸化触媒性を持つところから、アルミナ等の多孔質セラミックスそのものを、選択酸化触媒として用いることも可能である。また、そのような酸化触媒を配置しない場合にあっても、被測定ガス中の CO や H_2 が酸化され易く、 H_2C が酸化され難い条件を設定することが出来、その条件は、平坦空所 44 内に配設される内側ポンプ電極 16 の材質や酸素分圧や温度を適宜に選択することによって、実現することが可能である。更に、選択酸化触媒 46 の設置位置に関して

も、第一の拡散律速通路12内のみならず、かかる第一の拡散律速通路12の入口側（素子先端部）の異なる部位に設けることも可能である。なお、平坦空所44内への選択酸化触媒の配設も、測定対象となる可燃ガス成分（HC）が燃焼され得ない条件下において、COやH₂を酸化、燃焼せしめ得る能力を有する酸化触媒を用いれば、実現可能である。

【0068】また、図5の（a）及び（b）には、本発明に従う可燃ガス成分の測定装置の第四の具体例が明らかにされており、そこにおいて、（a）及び（b）は、それぞれ、図1の（a）及び（b）に対応して示されている。

【0069】この図5に示される測定装置のセンサ素子2は、前記した具体例とは異なり、固体電解質層4aの代わりに、SrCeO₃からなるプロトンイオン伝導性固体電解質層4gが用いられ、酸素イオン伝導性固体電解質層4b～4fと重ね合わされて、一体的な素子構造において構成されている。そして、かかるプロトンイオン伝導性固体電解質層4gの第二の内部空所8内に露呈する面には、内側プロトンポンプ電極48が設けられ、更に該電極48に対応するプロトンイオン伝導性固体電解質層4gの外側表面には、外側プロトンポンプ電極50が設けられ、それら二つのプロトンポンプ電極48、50間にプロトンポンプ電源（直流）52が接続されて、所定の電圧が印加せしめられることによって、第二の内部空所8内の雰囲気中に存在するプロトン（H₂）が外部に汲み出されるようになっている。即ち、ここでは、プロトンイオン伝導性固体電解質層4gと内側、外側プロトンポンプ電極48、50とから、プロトンポンプが構成されているのである。また、ここでは、第一の電気化学的酸素ポンプセルにおける内側ポンプ電極16のみが、Pt/Au合金（Au含有量：1重量%）とZrO₂とが体積比で60：40の多孔質サーメット電極で構成されている他は、二つのプロトンポンプ電極48、50をも含んで、他の電極18、22、24、28、30は、何れも、第二の具体例と同様なPt/ZrO₂が、60／40の多孔質サーメット電極にて構成されている。更に、ここでは、第一の電気化学的酸素ポンプセルの内側ポンプ電極16及び外側ポンプ電極18は、固体電解質層4cの両面に設けられ、且つ該外側ポンプ電極18が基準空気導入通路10内に配置されている。

【0070】この第四の具体例に係るセンサ素子2を用いて、被測定ガス中の可燃ガス成分濃度を測定するに際しては、先ず、ヒータ42により、センサ素子2が700℃に加熱される。この加熱状態下において、被測定ガスが、第一の拡散律速通路12を通して第一の内部空所6内に導入される。第一の内部空所6内においては、第一の酸素分圧検出手段たる電気化学的センサセルの測定電極22と基準電極24との間の電圧が880mVで一

定となるように、可変電源20の電圧がフィードバック制御され、これによって、第一の電気化学的酸素ポンプセルのポンプ作動も制御されることとなるが、そのようなポンプ作動によって、第一の内部空所6内に導かれた被測定ガス中から、酸素が、基準空気導入通路10内に汲み出され、以てかかる第一の内部空所6内の雰囲気中の酸素濃度（分圧）が、可燃ガス成分が実質的に燃焼され得ない所定の低い値、即ち、ここでは、約10⁻¹⁹ atmに保たれることになる。このような温度及び酸素分圧条件下では、第一の内部空所6内において、HC、CO、H₂の酸化は、共に進行し難く、そのため、第一の内部空所6内の雰囲気中には、可燃ガス成分としてHC、CO、H₂が残存することとなるのである。

【0071】次いで、このような可燃ガス成分が酸化され難い状況下において、酸素濃度が一定に保たれた第一の内部空所6内の雰囲気は、第二の内部空所8、即ち第一の内部空所6の更に奥側に位置する空間に、第二の拡散律速通路14を通じて導き入れられ、かかる第二の内部空所8内において、先ず、プロトンイオン伝導性固体電解質層4gと内側及び外側のプロトンポンプ電極48、50とから構成されるプロトンポンプのポンプ作用を受け、当該雰囲気内のプロトン（H₂）が外部に汲み出される。なお、かかるプロトンポンプの二つの電極48、50間には、プロトンポンプ電源52にて、900mVの電圧が印加されるようになっている。そして、このようなプロトンポンプによるH₂の汲み出しによって、CO+H₂O⇌CO₂+H₂で示される反応式における右辺のH₂が0に近づくことにより、化学平衡が崩れ、反応が、かかる反応式において右側へ進行させられる。更に、その反応により発生したH₂も、直ちに、プロトンポンプのポンピング作用にて汲み出されるために、上記反応式における右側への反応が連続的に惹起されるのであり、そして、第二の拡散律速通路14を通じて、第二の内部空所8内に拡散するCO量に匹敵するプロトンポンプのポンプ電流以上において、限流特性が現れ、第二の内部空所8内のH₂分圧、即ちCO分圧が、0に近づくこととなる。

【0072】このように、酸素分圧が略0に制御された雰囲気から、更にCO及びH₂の濃度が略0とされた後（但し、可燃ガス成分としてHCを含む）、第二の内部空所8の第二の電気化学的酸素ポンプセルの配設部位に導かれる。そこでは、酸素分圧が略0に近く、一方、基準空気導入通路10内の空気は大気とされているところから、内側ポンプ電極28と外側ポンプ電極30との間の起電力は、1V近い電圧（約880mV）を発生している。このため、内側ポンプ電極28をプラス側とし、かかる内側ポンプ電極28と外側ポンプ電極30との間に所定の電圧（ここでは、455mV）を印加する。なお、直流電源32の電圧は、所定の残留酸素分圧に相当する電圧V_s（450mV）とポンプに流れる電流とポ

ンプインピーダンスによる電圧降下 V_d (5 mV) との和、 $V_s + V_d$ (455 mV) に設定されている。なお、電圧降下分 V_d は、流れる電流により変化するが、電流値は μA のオーダーで、ポンプのインピーダンスはここでは50 Ω 程度に設定してあるところから、せいぜい数mVとなり、無視することが可能である。

【0073】そして、かかる直流電源32からの所定の電圧の印加によって、基準空気導入通路10側から第二の内部空所8に向かって酸素がポンピング供給され、以てかかる第二の内部空所8内の雰囲気中の可燃ガス成分(HC)がそのような供給酸素と反応して、酸化が行なわれるのである。この酸化反応後の残留酸素分圧は、700°Cの加熱環境下において、直流電源32による印加電圧が450 mVの場合、約 10^{-10} atmとなる。つまり、残留酸素分圧が 10^{-10} atmになるように、第二の電気化学的酸素ポンプセル(4c、28、30)には、電流が流れることとなり、このポンプ電流が電流計34にて測定されるのである。従って、HC(可燃ガス成分)を燃焼させるに必要な酸素の量、即ち、供給した電流は、HC濃度に比例し、その電流を測定すれば、被測定ガス中のHC濃度を求めることが出来るのである。

【0074】ところで、図6には、上記第四の具体例に係るセンサ素子2を用いて、異なるHC濃度の試料ガスを測定したときの、第二の電気化学的酸素ポンプセルに流れるポンプ電流(電流計34にて検出される値)とHC濃度との関係が示されている。なお、この図6に示される結果は、試料ガスにおけるキャリアガスとしては、 N_2 を用い、 H_2 濃度は5%で一定とし、HCとしては、 C_3H_8 又は C_3H_6 を用いて、その濃度を0~5000 ppmに変化せしめることによって得られたものである。

【0075】この図6に示される結果において、 C_3H_6 を含む試料ガスよりも、 C_3H_8 を含む試料ガスのポンプ電流の値がやや高めで、感度が僅かに高いように身受けられるが、これは、 H_2 のポンピングと同時に、 $C_3H_8 \rightarrow C_3H_6 + H_2$ の分解が起こっているものと考えられる。また、HCとしての C_nH_{2n} は、分解が起こり難く、 C_3H_8 と C_3H_6 が略同じ感度になっていると考えられる。従って、本発明に従うセンサ素子2においては、感度は概ねHCの炭素数に比例するものと認められる。また、 $HC = 0$ ppmのときに、ポンプ電流が約10 μA 程流れているが、これは、残留 $H_2 + CO$ 濃度に相当するものであり、常に一定値になるところから、HCの測定に支障が生じることはないのである。

【0076】また、図7及び図8には、干渉ガス(CO 、 H_2)特性が示されているが、それは、キャリアガスとして N_2 を用い、 H_2 濃度が5%の一定条件下で、 C_3H_8 を2000 ppmで一定とし、干渉ガスとして CO を0~5000 ppm流したときのポンプ電流値を図7に示し、また、図8には、 H_2 を同じく0~5

000 ppm流したときのポンプ電流値が示されている。

【0077】これら図7及び図8の結果より明らかな如く、可燃ガス成分として、HCの他に、 CO や H_2 が混在していても、HCに対する出力には変化が無いことが理解されるのである。

【0078】このように、上記した第四の具体例に係るセンサ素子を用いれば、HC以外の可燃ガス成分の影響を受けることなく、被測定ガス中のHC濃度を、それを燃焼させるに必要な酸素量として検出することが出来るのである。

【0079】さらに、図9には、本発明に従う可燃ガス成分の測定装置の第五の具体例が図5の(b)に対応する断面形態において示されている。この第五の具体例に係るセンサ素子2にあつては、図5に示される第四の具体例とは異なり、主たる第二の拡散律速手段たる多孔質アルミナからなる拡散律速層54が、第二の電気化学的酸素ポンプセルを構成する内側ポンプ電極28上に、それを覆うようにして設けられているのであり、また、プロトンポンプにおける内側プロトンポンプ電極48上に、 $Cr_2O_3 - Fe_3O_4$ からなる水性ガス転化触媒層56が、それを覆うようにして設けられているところに特徴がある。

【0080】この第五の具体例に係るセンサ素子構造にあつては、内側プロトンポンプ電極48上に設けられた水性ガス転化触媒層56が、雰囲気中の CO を H_2 転化するのを促進し、以て雰囲気中の CO を取り除くのに有効である。そして、雰囲気中の残留 CO 濃度が低くなり、原点におけるポンプ電流値が、より0に近づくこととなる。加えて、第二の拡散律速手段が、多孔質アルミナ印刷層によって与えられる、内側ポンプ電極28上に形成された拡散律速層54によって主として構成されることとなるところから、構造が簡素になるばかりでなく、アルミナの酸化触媒性によって、雰囲気中のHCが効果的に燃焼せしめられ得て、測定精度が向上する特徴を発揮する。また、平坦空所44の奥部に位置する第二の内部空所8内の雰囲気中の酸素濃度が低い状態でHCを燃焼させることが出来るところから、第二の内部空所8から第一の内部空所6側への酸素の拡散量が減少し、かかる第一の内部空所6内の雰囲気中の酸素濃度の安定性が高まる利点がある。更に、測定空間(平坦空所44)の寸法を小さくすることが出来ることにより、ヒータ42による加熱面積が減少し、以て電力消費量を低減し得る特徴をも発揮することとなる。

【0081】また、本発明に従う可燃ガス成分の測定装置の第六の具体例及び第七の具体例が、それぞれ図10及び図11に示されている。そのなかで、図10に示される第六の具体例にあつては、前記第五の具体例とは異なり、プロトンポンプの配設部位が平坦空所44の被測定ガス導入側に偏って配設されている点に、特徴を有す

るものであり、このような構成の採用によって、測定空間（平坦空所44）の寸法は、更に小さくすることが出来、そして、それによって、ヒータ42の電力消費量を更に抑制し得るのみならず、測定空間が小さいことにより、被測定ガスの濃度変化に対して、敏感に反応することが出来る利点がある。また、図11に示される第七の具体例は、図9に示される第五の具体例において、第一の拡散律速手段としての第一の拡散律速通路12に代えて、プロトンイオン伝導性固体電解質層4gを貫通するピンホール58が設けられているところに、特徴を有している。このように、ピンホール58によって、第一の拡散律速手段を構成することにより、拡散抵抗にバラツキが生じた場合において、焼成後であっても、ドリル加工等により、かかるピンホール58の孔径を調整して、拡散抵抗のバラツキを少なくすることが出来る利点がある。

【0082】なお、図5や図9～図11に示される本発明の第四～第七の具体例において採用されているプロトンポンプは、第一及び第二の電気化学的酸素ポンプセルと共に、出来るだけ高い温度下においてポンプ作動せしめることが好ましく、そのために、それらポンプはセンサ素子2の高温部に設置することが望ましいが、一般に、ポンプ回路に流れる電流値に合わせて、ヒータ42による加熱温度が適宜に設定されることとなる。また、プロトンポンプや電気化学的酸素ポンプセルに対する印加電圧を共に高く設定し過ぎると、雰囲気中の H_2O が分解されるようになるために好ましくなく、これを抑制するためにも、上述の如き高温度に設定して、それら両ポンプのインピーダンスを共に低くして、印加電圧を出来るだけ低くするのが好ましいと言える。

【0083】また、内側プロトンポンプ電極48、外側プロトンポンプ電極50及びプロトンポンプ電源52よりなる閉回路中には、図示はしていないが、電流計等の電流検出手段を設けるのが好ましく、それによって検出された電流値は、被測定ガス中の CO 濃度と H_2 濃度の和に比例するため、 HC 濃度の測定と同時に、 H_2 濃度+ CO 濃度を測定することが出来る。

【0084】さらに、プロトンポンプの構成材料に関して、プロトンイオン伝導性固体電解質（4g）としては、例示の $SrCeO_3$ の他にも、 $LaYO_3$ 等の周知の材料を用いることが出来る。更にまた、水性ガス転化触媒（56）は、例示の如き $Cr_2O_3-Fe_3O_4$ に限定されることなく、 Fe_3O_4 等の周知のものが利用され得、また、そのような水性ガス転化触媒は、多孔質アルミナの如き、多孔質セラミックス中に分散、担持させても差し支えない。また、その配置場所は、内側プロトンポンプ電極48上のみならず、拡散律速部位に配置されても、更には、内側プロトンポンプ電極48と拡散律速部位との間、或いは内側プロトンポンプ電極48に対向する内部空所6、8や平坦空所44の区画壁面上で

あっても、何等差し支えない。なお、そのような水性ガス転化反応触媒（56）は、その触媒反応を十分に促進するために、一般に $600^{\circ}C$ 以下、好ましくは $500^{\circ}C$ 以下の温度部位に配置されるのが望ましい。

【0085】また、本発明に従う可燃ガス成分の測定装置にあっては、例えば、図12に第八の具体例として示されている如く、第一の電気化学的酸素ポンプセルに対して、定電圧電源60から、一定電圧、例えば $900mV$ の、一定の電圧が印加せしめられるように構成することも可能である。換言すれば、前述した具体例とは異なり、第一の電気化学的酸素ポンプセルに印加される電圧は、第一の酸素分圧検出手段たる電気化学的センサセルによる検出値に基づいて制御されることなく、この第八の具体例においては、一定電圧が、内側ポンプ電極16と外側ポンプ電極18との間に印加せしめられるようになっているのである。

【0086】要するに、この第八の具体例にあっては、第一の内部空所6内の雰囲気中の酸素濃度（分圧）は、そこに含まれる可燃ガス成分が燃焼しないようにすればよいところから、第一の電気化学的酸素ポンプセルの二つの電極16、18間に印加せしめる電圧は、 $900mV$ の一定でもよいのであり、その際、センサ素子2の温度変化によるインピーダンス変化を考慮し、流れる電流による電圧降下分 α を差し引いた（印加電圧 $-\alpha$ ）の値が、所定の電圧以上、換言すれば第一の内部空所6内の雰囲気中の酸素濃度が所定の値以下となるように、設定すればよいのである。

【0087】このように、本発明は、各種の形態において実施され得るものであるが、更に当業者の知識に基づいて、種々なる変更、修正、改良等を加えた形態において実施され得ることも、言うまでもないところであり、また、そのような実施態様が、本発明の主旨を逸脱しない限りにおいて、何れも、本発明の範囲内に属するものであることが理解されるべきである。

【0088】例えば、図2に示される具体例において、平坦空所44が、そのままの幅においてセンサ素子2の先端部において開口するようにして、第一の拡散律速通路12を、平坦空所44と同一幅とすることも可能であるが、平坦空所44内の雰囲気の安定性やその調整の容易性等の点から、例示の如く、平坦空所44の断面積よりも小さな断面積の第一の拡散律速通路12とするのが望ましく、また、第二の拡散律速手段にあっては、図1や図5等々に示されている如く、第一の内部空所6から第二の内部空所8に至る通路を絞り通路として、それを第二の拡散律速通路14（第二の拡散律速手段）とすることが望ましい。ただし、第二の電気化学的酸素ポンプセルにて供給される酸素が、第一の内部空所6に対して設けられた第一の電気化学的酸素ポンプセルのポンプ作動によって、外部に排出されると、その排出分が誤差となるために、それらの間に適当な拡散律速手段を設けて、

酸素の移動を制限することが好ましいからである。

【0089】また、そのような第二の拡散律速手段（14）の拡散係数を、第一の拡散律速手段（12）の拡散係数よりも小さく設定しておくことにより、かかる第一の拡散律速手段（12）における目詰まり、具体的には、排気ガス中の燃焼固形物に基づくところの目詰まりによる、第二の電気化学的酸素ポンプセルにおけるポンプ電流の変化を小さくすることが可能となる。

【0090】その他、センサ素子2の構造自体に関しては、当業者の知識に基づいて、各種の変更が加えられ得るものであって、例えば、基準空気導入通路10内に配設される基準電極24と外側ポンプ電極18又は30とを共通極とする等の構成も、適宜に採用され得るものである。

【0091】ところで、以上の説明においては、可燃ガス成分として、HC、CO、H₂ が例示されているが、かかる可燃ガス成分は、ここに示されるものだけに限定されるものではなく、ガス成分そのもの或いはその分解物が、酸素によって酸化、燃焼せしめられ得ることとなるならば、何れのものも、可燃ガス成分として、本発明に係る可燃ガス成分の測定方法及び測定装置を適用して測定することが可能である。例えば、NH₃ も、その分解によってN₂ とH₂ を生ずるところから、本発明における可燃ガス成分とみなすことが出来るものであり、そしてそのような可燃ガス成分としてのNH₃ の濃度を測定するには、前記本発明に係る装置の第一の具体例の装置を用いて、下記の如くして行うことが出来る。

【0092】すなわち、NH₃ を含む被測定ガスにおいて、そのNH₃ 濃度を測定するに際しては、先ず、ヒータ42により、センサ素子2が700℃に加熱される。この加熱状態下において、被測定ガスが、第一の拡散律速通路12を通過して第一の内部空所6内に導入される。そして、この第一の内部空所6内において、NH₃ は熱分解されて、N₂ とH₂ を発生せしめる。この時、第一の内部空所6内の酸素分圧は、第一の電気化学的酸素ポンプセルのポンプ作動により、10⁻²⁰ atmに保持されており、前記NH₃ の分解によって生じたH₂ が酸化、燃焼されないようになっている。次いで、このように可燃ガス成分（分解発生成分を含む）が酸化され難い状況下において、酸素濃度が一定に保たれた第一の内部空所6内の雰囲気は、第二の拡散律速通路14を通過して、第二の内部空所8に導き入れられる。この第二の内部空所8内においては、第二の電気化学的ポンプセルを構成する内側ポンプ電極28と外側ポンプ電極30との間に、酸素が基準空気導入通路10側から第二の内部空所8内に汲み込まれる方向に、所定の電圧が印加せしめられることによって実現される酸素のポンピング作用にて、酸素が第二の内部空所8に供給される。これによって、NH₃ の分解によって発生したH₂ は供給された酸素と反応して、H₂Oになる。このとき、第二の電気化

学的酸素ポンプセルに流れる電流は、NH₃ の分解によって発生したH₂ の燃焼に必要な酸素量に対応しているため、かかる電流を測定することによって、NH₃ の濃度を測定することが出来るのである。

【0093】そして、図13には、前記第一の具体例に係るセンサ素子2を用いて、異なるNH₃ 濃度の試料ガスを測定したときの、第二の電気化学的酸素ポンプセルに流れるポンプ電流（電流計34にて検出される値）とNH₃ 濃度との関係が示されている。なお、測定の際には、前記センサ素子2内の第一の内部空所6及び第二の内部空所8は、共に、700℃に加熱されている。

【0094】なお、被測定ガス中に、NH₃ 以外の可燃ガス成分が含まれている場合には、第二の電気化学的酸素ポンプセルに流れるポンプ電流は、NH₃ 以外の可燃ガス成分を酸化、燃焼させるのに必要な酸素量と、NH₃ が分解して生成するH₂ を酸化、燃焼させるのに必要な酸素量との和に対応する。そこで、このような被測定ガス中に含まれるNH₃ の濃度を測定するには、被測定ガス中に含まれる全ての可燃ガス成分を酸化、燃焼させるのに必要な酸素量に対応するポンプ電流値（I_{p1}）と、被測定ガスを水中バブリングをする等して、NH₃ のみを除去した後に、被測定ガス中に含まれる可燃ガス成分を酸化、燃焼させるのに必要な酸素量に対応するポンプ電流値（I_{p2}）との差、即ち、I_{p1} - I_{p2} を求める。そして、この値が、NH₃ のみを酸化、燃焼させるのに必要な酸素量に対応するポンプ電流値に相当するところから、NH₃ の濃度を求めることが出来るのである。

【0095】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明に従う可燃ガス成分の測定方法及び測定装置によれば、被測定ガス中の酸素濃度に何等の影響をも受けることなく、かかる被測定ガス中に存在する可燃ガス成分の濃度を有利に測定することが出来ることとなったのであり、また、被測定ガス中の可燃ガス成分たるHC（炭化水素）を、他の可燃ガス成分たるCO（一酸化炭素）やH₂（水素）の影響を受けることなく、効果的に測定し得る、換言すればHCに対する感度が高い測定方法並びに測定装置を提供し得たものであって、そこに、産業上における極めて大きな意義を見出すことが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に従う可燃ガス成分の測定装置の第一の具体例を示す図であって、（a）は、その平面説明図であり、（b）は、（a）のA-A断面における要部拡大説明図である。

【図2】本発明に従う可燃ガス成分の測定装置の第二の具体例を示す図であって、（a）及び（b）は、それぞれ、図1における（a）及び（b）に対応する説明図である。

【図3】図2に示されるセンサ素子を用いて得られた、

可燃ガス成分濃度と第二の電気化学的酸素ポンプセルにおけるポンプ電流との関係を示すグラフである。

【図４】本発明に従う可燃ガス成分の測定装置を構成するセンサ素子の第三の具体例を示す、図１の（ｂ）に対応する断面拡大説明図である。

【図５】本発明に従う可燃ガス成分の測定装置を構成するセンサ素子の第四の具体例を示す図であって、（ａ）及び（ｂ）は、それぞれ、図１の（ａ）及び（ｂ）に対応する説明図である。

【図６】図５に示されるセンサ素子を用いて得られた、HC濃度と第二の電気化学的酸素ポンプセルにおけるポンプ電流との関係を示すグラフである。

【図７】図５に示されるセンサ素子を用いて得られた、CO濃度と第二の電気化学的酸素ポンプセルにおけるポンプ電流との関係を示すグラフである。

【図８】図５に示されるセンサ素子を用いて得られた、H₂濃度と第二の電気化学的酸素ポンプセルにおけるポンプ電流との関係を示すグラフである。

【図９】本発明に従う可燃ガス成分の測定装置を構成するセンサ素子の第五の具体例を示す、図１の（ｂ）に対応する断面拡大説明図である。

【図１０】本発明に従う可燃ガス成分の測定装置を構成するセンサ素子の第六の具体例を示す、図１の（ｂ）に対応する断面拡大説明図である。

【図１１】本発明に従う可燃ガス成分の測定装置を構成するセンサ素子の第七の具体例を示す、図１の（ｂ）に対応する断面拡大説明図である。

【図１２】本発明に従う可燃ガス成分の測定装置を構成するセンサ素子の第八の具体例を示す、図１の（ｂ）に

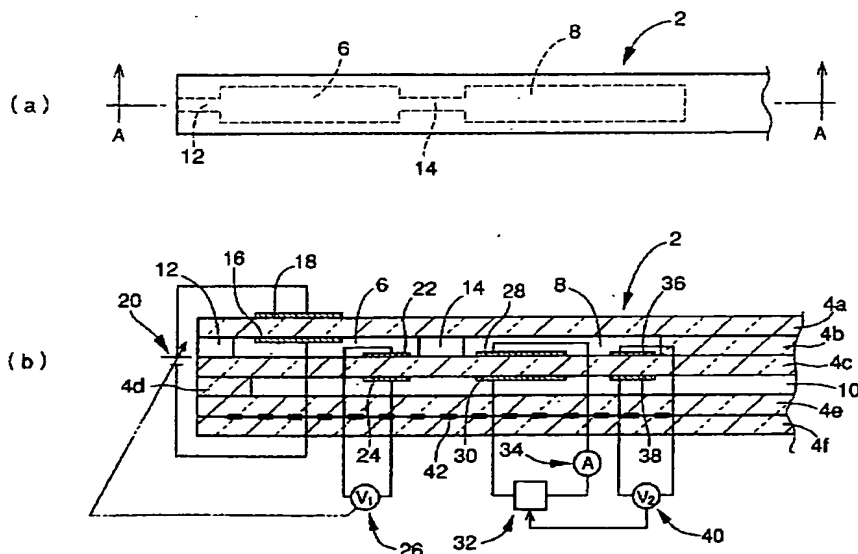
対応する断面拡大説明図である。

【図１３】図１に示されるセンサ素子を用いて得られた、NH₃濃度と第二の電気化学的酸素ポンプセルにおけるポンプ電流との関係を示すグラフである。

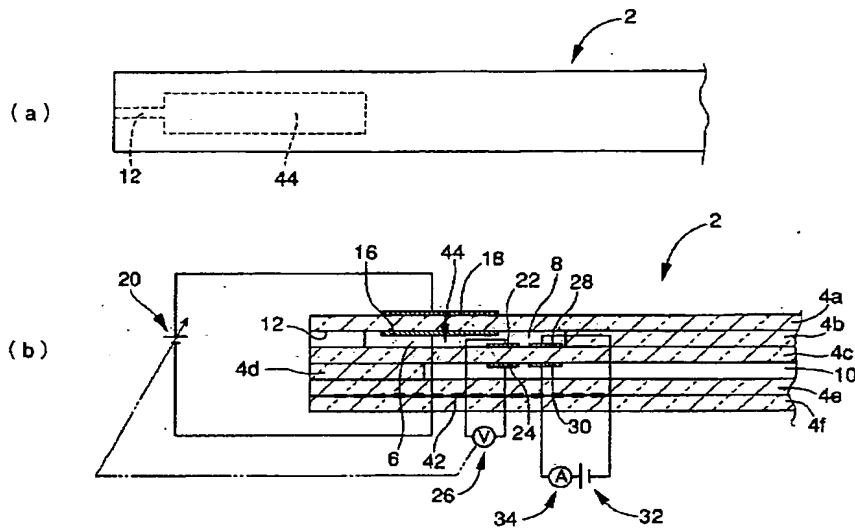
【符号の説明】

- | | | | |
|-------|------------------|-------|-------------|
| 2 | センサ素子 | | |
| 4a～f | 酸素イオン伝導性固体電解質層 | | |
| 4g | プロトンイオン伝導性固体電解質層 | | |
| 6 | 第一の内部空所 | 8 | 第二の内部空所 |
| 10 | 基準空気導入通路 | 12 | 第一の拡散律速通路 |
| 14 | 第二の拡散律速通路 | 16、28 | 内側ポンプ電極 |
| 18、30 | 外側ポンプ電極 | 20 | 可変電源 |
| 22、36 | 測定電極 | 24、38 | 基準電極 |
| 26、40 | 電位差計 | 32 | 直流電源 |
| 34 | 電流計 | 42 | ヒータ |
| 44 | 平坦空所 | 46 | 選択酸化触媒 |
| 48 | 内側プロトンポンプ電極 | 50 | 外側プロトンポンプ電極 |
| 52 | プロトンポンプ電源層 | 54 | 拡散律速層 |
| 56 | 水性ガス転化触媒層 | 58 | ピンホール |
| 60 | 定電圧電源 | | |

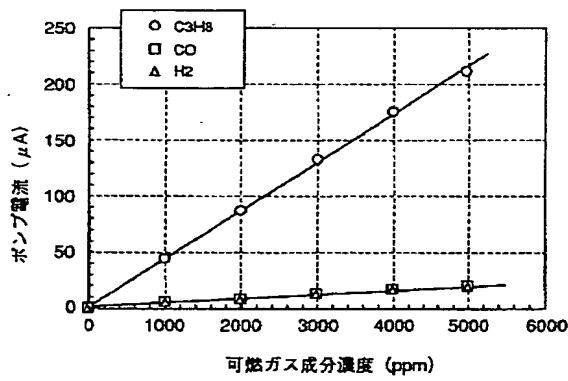
【図１】



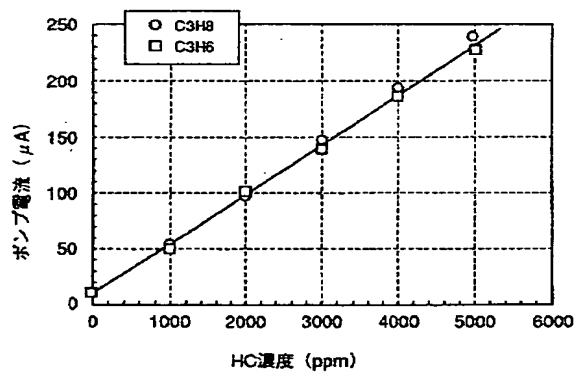
【図 2】



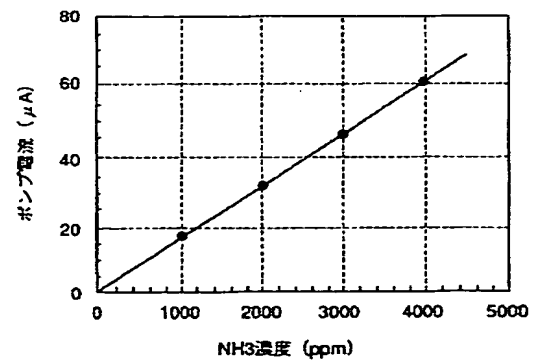
【図 3】



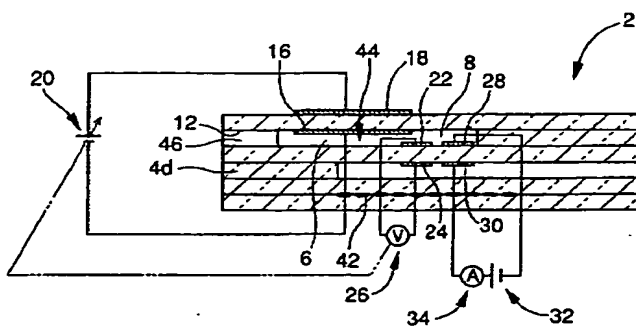
【図 6】



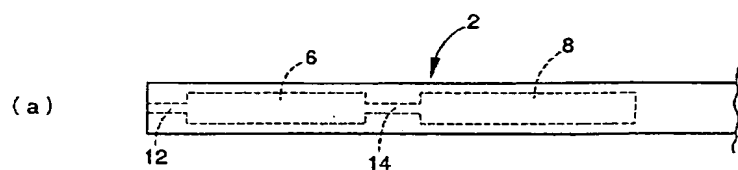
【図 13】



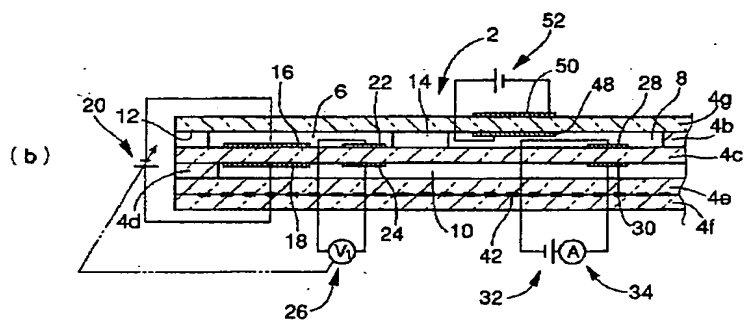
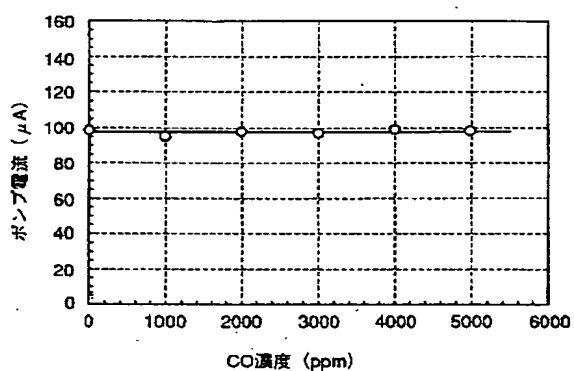
【図 4】



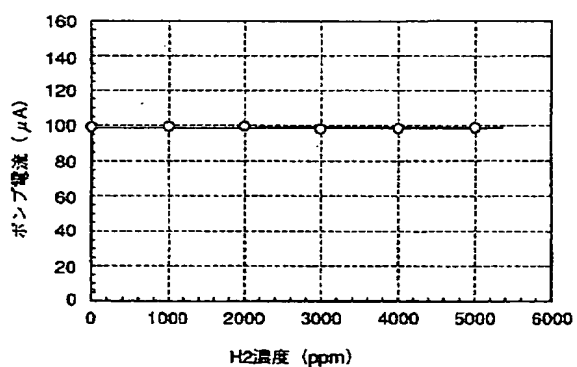
【図5】



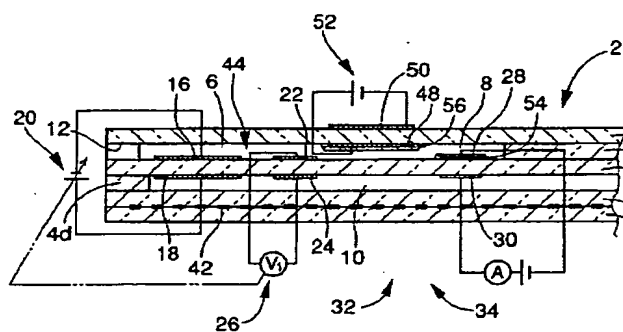
【図7】



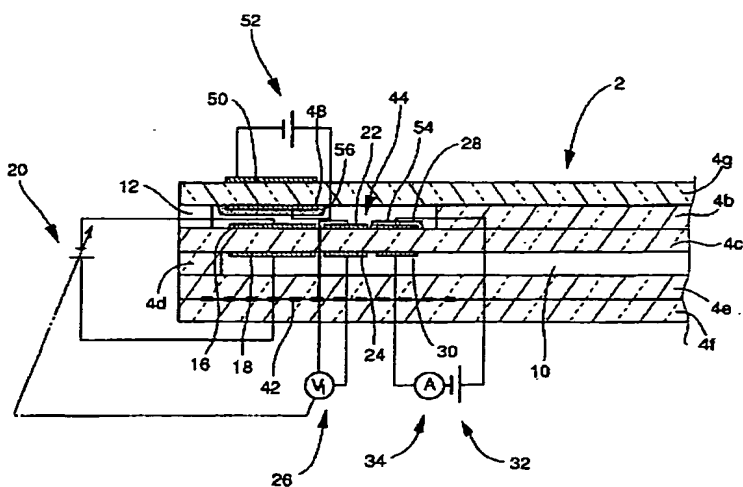
【図8】



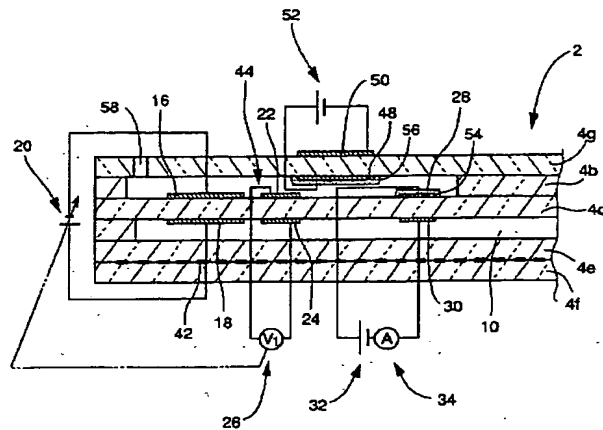
【図9】



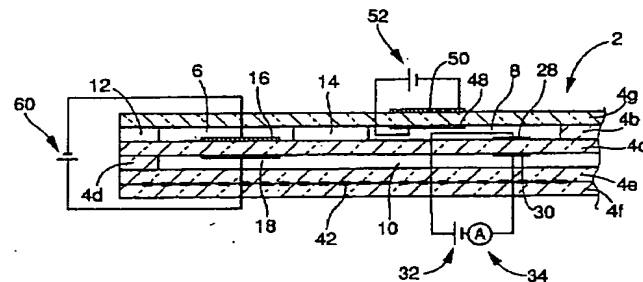
【図10】



【図11】



【図12】



【手続補正書】

【提出日】平成8年3月26日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正内容】

【0045】 従って、このような構成のセンサ素子2にあっては、その先端部側が被測定ガス存在空間内に配置されるのであり、これによって、可燃ガス成分を含む被測定ガスは、センサ素子2に設けられた第一の拡散律速通路12を通して、所定の拡散抵抗の下に、第一の内部空所6内に導き入れられる。なお、被測定ガスが燃焼ガスの場合においては、 N_2 、 O_2 、 CO_2 、 H_2O 等のガス成分の他に、 CO 、 H_2 、 HC 等の可燃ガス成分が含まれることとなるのである。そして、かかる第一の内部空所6内に導かれた被測定ガスは、第一の電気化学的酸素ポンプセルを構成する二つの電極16、18間に所

定の電圧が印加せしめられることによって惹起される、酸素のポンピング作用を受け、第一の内部空所6内から酸素を汲み出すことによって、かかる第一の内部空所6内の雰囲気中の酸素濃度を、可燃ガス成分が実質的に酸化、燃焼せしめられ得ない所定の低い濃度値に制御せしめるのである。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正内容】

【0063】 ところで、図3には、かくの如き構成のセンサ素子2を備えた測定装置を用いて、可燃ガス成分たる C 、 H 。(炭化水素)、 CO 又は H_2 の濃度を0～5000ppmに変化せしめてなる試料ガス(キャリアガス： N_2)を被測定ガスとして、測定したときの結果、即ち第二の電気化学的酸素ポンプセルの内側ポンプ

電極 28 と外側ポンプ電極 30 との間に流れるポンプ電流と、各可燃ガス成分濃度との関係が示されている。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0066

【補正方法】変更

【補正内容】

【0066】 この第三の具体例に係るセンサ素子 2 においては、外部の被測定ガス存在空間から導かれる被測定ガスは、選択酸化触媒 46 を通過することによって、その中の HC と CO とが選択的に酸化を受けることとなる。一般に、CO や H₂ は HC よりも燃焼し易く、300℃～500℃程度の温度領域では、その差が大きい。本具体例では、第一の拡散律速通路 12 の加熱温度が 350℃程度に設定されているところから、その部分に選択酸化触媒 46 を配置することにより、CO や H₂ が燃焼し易く、HC が燃焼し難い条件となっている。しかも、選択酸化触媒 46 として、多孔質アルミナに CeO₂ を担持せしめてなる触媒材料が用いられているところから、CO や H₂ が選択的に酸化され易くなっているのである。特に、CeO₂ は、CO や H₂ に対する酸化効率が高く、HC の酸化効率が低い特徴を有している。そして、これらの相乗効果により、被測定ガス中の HC の酸化を極力低く抑えた状態で、他の可燃ガス成分たる CO や H₂ が被測定ガス中から効率よく取り除かれて、平

坦空所 44 内に導かれ、まず、第一の電気化学的酸素ポンプセルによる酸素ポンピングによって、被測定ガス中の酸素分圧が、可燃ガス成分たる HC が実質的に燃焼され得ない、所定の低い値に制御された後、更に平坦空所 44 の奥部に導かれ、そこで、第二の電気化学的酸素ポンプセルのポンプ作動によって汲み込まれる酸素により、雰囲気中の HC が酸化、燃焼せしめられることとなるのであり、そして、その際の燃焼に必要な酸素量、換言すれば第二の電気化学的酸素ポンプセルの内側ポンプ電極 28 と外側ポンプ電極 30 との間に流れたポンプ電流を測定することによって、被測定ガス中の HC 濃度を選択的に測定することが出来るのである。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0076

【補正方法】変更

【補正内容】

【0076】 また、図 7 及び図 8 には、干渉ガス (CO、H₂) 特性が示されているが、それは、キャリアガスとして N₂ を用い、C₃H₈ を 2000 ppm で一定とし、干渉ガスとして CO を 0～5000 ppm 流したときのポンプ電流値を図 7 に示し、また、図 8 には、H₂ を同じく 0～5000 ppm 流したときのポンプ電流値が示されている。